



Impact de l'exploitation minière en Guyane française sur les flux de mercure vers les écosystèmes aquatiques.

Stéphane Guedron

► To cite this version:

Stéphane Guedron. Impact de l'exploitation minière en Guyane française sur les flux de mercure vers les écosystèmes aquatiques.. Géochimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00264272

HAL Id: tel-00264272

<https://theses.hal.science/tel-00264272>

Submitted on 14 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Observatoire de Grenoble et
Laboratoire de Géodynamique Interne et de Tectonophysique**

Thèse

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
Spécialité : Géophysique – Géochimie - Géomécanique

**Présentée par
Stéphane GUEDRON**

**Impact de l'exploitation minière en Guyane française
sur les flux de mercure vers les écosystèmes aquatiques.**

Direction de thèse :

Alain PAVE (Directeur)	Directeur de recherche CNRS, Cayenne
Michel GRIMALDI (Co-directeur)	Directeur de recherche IRD, Belem, Brésil
Laurent CHARLET (Co-directeur)	Professeur UJF, Grenoble
Daniel COSSA (Co-directeur)	Directeur de recherche IFREMER, La Seyne sur mer

Date de soutenance : 22 février 2008

Composition du jury :

Giovanni BIDOGLIO	Rapporteur	Professeur, Université Ispra, Italie
David AMOUROUX	Rapporteur	Chargé de recherche, CNRS, Pau
Christophe FERRARI	Examineur	Professeur UJF, Université Grenoble-I
Janusz DOMINIK	Examineur	Professeur, Université de Genève, Suisse

Résumé :

La couverture pédologique de Guyane Française est un compartiment majeur de stockage et de transformation du mercure (Hg) naturel et anthropique. Le fonds géochimique en Hg des sols guyanais est naturellement élevé, et 90% de ce Hg est d'origine atmosphérique. Sous couvert forestier primaire, à distance des chantiers d'orpaillage, les teneurs en Hg ($0.11\text{--}0.50\ \mu\text{g g}^{-1}$) diminuent au sein du système de transformation des ferralsol en acrisols puis en sols hydromorphes. La distribution spatiale du Hg dans les sols est liée à la qualité et à l'abondance de la matière organique et des (oxyhydr)oxydes de fer et d'aluminium. Dans les sols hydromorphes du bas fond de la crique Combat, les concentrations très élevées en Hg ($0.82 \pm 0.35\ \mu\text{g g}^{-1}$) sont héritées de l'orpaillage ancien. Le Hg présent a été identifié principalement sous sa forme élémentaire (Hg^0) mais aussi divalente (Hg^{2+}) lié à la matière organique et aux oxydes de fer et d'aluminium. La comparaison des flux en Hg entre la partie amont (non-orpaillée) et la partie aval (contaminée) du bassin versant a montré une hausse des émissions de méthylmercure (MMHg) dissous et particulaire par des facteurs 4 et 6 respectivement. Les flux en Hg total inorganique dissous et particulaire sont, quant à eux, faiblement amplifiés par le flat contaminé; les sols jouent donc un rôle de « puits » pour le Hg inorganique et de source de MMHg. Nos résultats démontrent que les sources endogènes de MMHg sont localisées dans les milieux aqueux où les conditions sont modérément réductrices; (i) dans les eaux stagnantes ($0.615 \pm 0.080\ \text{ng L}^{-1}$) et interstitielles ($0.082 \pm 0.098\ \text{ng L}^{-1}$) des sols remaniés du flat orpaillé, et (ii) dans les bassins de décantation de mines au-dessus de l'interface eau/sédiment ($1.0\ \text{à}\ 2.5\ \text{ng L}^{-1}$). La présence de grandes concentrations de Hg dissous, de matière organique dissoute, de fer (Fe^{II}) dissous et de sulfures suggère une méthylation par des bactéries sulfato- et ferri-réductrices. L'utilisation de chaux éteinte comme floculant s'avère une solution efficace pour la décantation des particules et le renouvellement des eaux de bassins, mais ne présente aucun avantage quant à la réduction de la méthylation du Hg en conditions anoxiques. L'orpaillage artisanal ou industriel, récent ou ancien, qu'il utilise ou non le Hg, est à l'origine des conditions géochimiques qui favorisent la méthylation du Hg. Seule la modification des pratiques minières et la réhabilitation des sites après exploitation peuvent limiter son impact sur les hydrosystèmes et plus particulièrement sur la bioaccumulation du MMHg le long des chaînes alimentaires.

Mots clés : Mercure, méthylmercure, sols tropicaux, bassin versant, orpaillage

Abstract :

Pedological cover of French Guiana is a storage and transformation compartment for natural and anthropogenic mercury (Hg). Geochemical background of guianese soils is naturally high and more than 90% of total Hg is of atmospheric origin. Under “natural” conditions, Hg concentrations ($0.11\text{--}0.50\ \mu\text{g g}^{-1}$) decrease through the typical soil association (ferralsol > Acrisol > hydromorphic soil). Spatial distribution of Hg depends on organic matter and iron oxides quality and abundance. In the hydromorphic soils of the Combat creek flat, Hg concentrations were high ($0.82 \pm 0.35\ \mu\text{g g}^{-1}$) and from former gold mining origin. Hg occurred mainly as elemental Hg (Hg^0) and to a lesser extent on the divalent form (Hg^{II}) in association with organic matter and iron or aluminium oxides.

The comparison of Hg hydro-geochemical fluxes at the outlet of the pristine part with those of the outlet of the former gold mined part have shown that both dissolved and particulate methylmercury (MMHg) were increased by 4 and 6, respectively. Dissolved and particulate inorganic Hg fluxes were slightly enhanced through the flat; soils act as sinks for inorganic Hg and source of MMHg. Our results demonstrate that endogenic sources of MeHg were located in aqueous environments where conditions were slightly reducing; (i) in stagnant ($0.615 \pm 0.080\ \text{ng L}^{-1}$) and interstitial ($0.082 \pm 0.098\ \text{ng L}^{-1}$) waters of disorganized gold mined soils, and (ii) above the sediment/water interface in tailing ponds ($1.0\text{--}2.5\ \text{ng L}^{-1}$). Large dissolved Hg, organic matter, sulfides, and Fe^{II} concentrations support a methylation by sulfato- or ferri-reducing bacteria. The use of slaked lime for particles decantation in tailing ponds appears to be an effective method for the renewal of decanting waters, but it does not present any advantages for the reduction of MMHg production.

Artisanal and industrial gold mining contribute to favor geochemical conditions for Hg methylation, even if activities are past or current, and even if Hg is used or not for gold amalgamation. Only the modification of mining practices and post exploitation sites rehabilitation can reduce its impact on hydrosystems and especially on the bioaccumulation of MMHg along the trophic chains.

Key words: Mercury, methylmercury, tropical soils, watershed, goldmining

Remerciements :

Je tiens en tout premier lieux à remercier mes trois co-directeurs de thèse, «mes chefs », qui ont su partager leur passion et me transmettre un grand nombre de connaissances tant scientifiques qu'humaines et m'apporter tout leur soutien pour le bon déroulement de ce travail de thèse. J'adresse ainsi toute ma sympathie et ma reconnaissance à « her professor » Michel Grimaldi, au « maître » Daniel Cossa ainsi qu'au « Big Boss » Laurent Charlet. Je tiens à leur témoigner tout le respect, l'amitié et la gratitude que j'ai pour eux.

Je remercie également mes rapporteurs et examinateurs ; Giovanni Bidoglio, David Amouroux, Christophe Ferrari et Janusz Dominik, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse mais également pour l'agréable partage de connaissances et pour leurs critiques lors de la soutenance.

Mes remerciements tout particuliers à mes collègues du LGIT, à toute l'équipe géochimie avec une attention particulière à Delphine Tisserand qui s'est autant investie dans la mise en place des missions que dans l'échantillonnage et l'analyse des échantillons et qui, grâce à ses talents de chanteuse populaire a pu faire tomber la pluie après des attentes interminables ! Un énorme merci à Sylvain Grangeon qui m'a supporté pendant presque trois années, et avec qui « fête et science » ont fait bon ménage, puisque nous avons abouti à une publication commune (article II). Merci également à Bruno Lanson pour tout le travail qu'il a fourni pour cette publication et pour sa sympathie.

Merci à tous mes collaborateurs guyanais, spécialement à l'équipe du CNRS Guyane ; mon directeur de thèse Alain Pavé mais aussi Jocelyne Chagny pour sa sympathie, son accueil chaleureux et son aide précieuse dans l'organisation des missions. Merci également à Mireille et Pierre Charles-Dominique, Gaelle Fonet, et la famille Chevolot.

Un grand merci à toute l'équipe de l'IRD de Cayenne qui nous à mis à disposition tous les moyens logistiques et analytiques disponibles et nécessaires au bon fonctionnement de nos missions. Avec une attention particulière à Jean Louis Dupré et à Max Sarrazin qui se sont pliés en quatre pour nos analyses de dernière minute.

Je tiens également à remercier la Compagnie Minière Boulanger (Fabien Reynaud, Thibault Martelin, Myrtha Glissaud,...) qui nous a permis de réaliser cette étude en finançant cette thèse et en mettant à disposition les sites miniers et un personnel compétent, afin de nous aider à la réalisation des simulations d'exploitation minière. Je tiens spécialement à remercier Gwenael Cloarec pour sa sympathie et pour tout le travail qu'il a fourni pour la réalisation du barranque expérimental de la Crique Combat.

Un grand merci à Alain Boudou pour m'avoir fait confiance et pour le soutien qu'il m'a fourni tant pour l'obtention de la Bourse qu'au long de ma thèse.

Une mention spéciale à Genlis Galifet et Dennis Lahondes, mes deux super potes et « collaborateurs volontaires » qui n'ont pas hésité une seconde pour venir travailler en forêt et passer des nuits blanches de filtration. Egalement un grand merci à mon amie et collègue Jennyfer Harris et à Nourredine Bousserhine pour leur motivation, leur aide indispensable en Guyane et leur collaboration.

J'ai une pensée particulière pour Catherine Grimaldi et Catherine Chauvel qui m'ont encadré et motivé au cours de mon DEA et qui m'ont soutenu tout au long de ma thèse.

Un grand merci à tous mes amis guyanais et spécialement à la Famille Levessier (Tchia, Bruno, So et Fab), qui ont su mettre plein de gaîté dans nos missions et nous ont chouchouté à Kimbé Kio.

Merci oui merci à Aurélie, à ma famille et à tous mes potes avec qui j'ai passé de très bon moments au cours de ces trois années; Mum and Dad, Aurélie(s), Alexandrine, Raymond, Marie-Annic, Delphine, Marie-Do, Jean-Pierre, Seb (s), Sylvain, Peg, Dartos, Pierrot, milly, Mitch, Jay, Alex (s), Oxa, Greg (s), Claire, le punk, Agnès, Vinc, Jack, Ben (s), Dimi, Justine, Rico, Nelly, Jean-jean, Jenny et Djam', Blan-blanc et franky , Guitou, Synvaine, Manu, Dédé, Denise, Lisa, Marion, Max, Raph et Anna, Zora, Clem, Sophie, Reg, Nicro, Pulpo, Aline, Antonain, François, Jean-jean, Max, Marco , Michel, Marianne, Steph,

.....Et merci à Mike Patton sans qui le « heavy metal in the environment » ne serait rien !

SOMMAIRE

Avant propos	3
---------------------------	----------

CHAPITRE I : Le mercure et la problématique de l’orpaillage en Guyane : état des connaissances.....	10
--	-----------

1. Le mercure : présentation générale	11
a) Propriétés chimiques et cycle global	11
b) Anthropisation et méthylation en milieu continental.....	15
c) Le problème sanitaire	20
2. La problématique mercure en Guyane	21
a) Généralités sur la Guyane.....	21
b) Problématique du Hg en milieu minier	27

CHAPITRE II : Les stocks de mercure dans les sols de Guyane Française ; impact de l’activité minière.....	38
--	-----------

Article I: Weathering versus atmospheric contributions to mercury concentrations in French Guiana soils.....	39
Article II: Hg speciation in tropical soil associations; Consequence of gold mining on Hg burden in French Guiana.	54

CHAPITRE III : Mobilité du mercure à l’échelle du bassin versant et méthylation du mercure dans les sols.....	114
--	------------

Article III : Former gold mined soils as a source of methylmercury.....	115
---	-----

CHAPITRE IV : Méthylation du mercure en milieu minier et impact de la mise en place d'une exploitation aurifère sur les émissions de Hg. Solutions envisageables pour réduire cet impact. 149

1. Article IV: Methylmercury in tailing ponds of small scale industrial gold mining in French Guiana: field study and experimental remediation test.	150
2. Article V : Pratique minière et réduction de la contamination au mercure en Guyane française.	180

Chapitre V : Conclusion générale 212

1. Rappel des objectifs	213
2. Rappel des principaux résultats	215
3. Synthèse	218
4. Perspectives	220

Annexes.....223

Annexe 1 : Propriétés chimiques du mercure	224
Annexe 2 : Constantes d'équilibre et de solubilité	225
Annexe 3 : Alternatives à l'amalgamation.....	229
Annexe 4 : Figures complémentaires article III.....	231
Annexe 5: Mercury distribution in tropical soil profiles related to origin of mercury and soil processes Mercury distribution in tropical soil profiles related to origin of mercury and soil processes	237
Annexe 6 : Méthodes analytiques.....	265
Annexe 7 : Mercury sediment mapping in French Guyana ; anthropogenic vs. Geological impact.	318

Avant propos

1. Présentation de la thématique de recherche

Depuis le 1er janvier 2006, le décret préfectoral n°1232/SG interdit l'utilisation du mercure pour l'exploitation aurifère en Guyane. Les professionnels miniers sont contraints d'adopter de nouvelles technologies plus performantes et plus respectueuses de l'environnement pour amalgamer les paillettes d'or alluvionnaire. L'activité minière en Guyane Française se regroupe autour de 12 PMI locales et 61 PME et artisans mineurs dont le secteur aurifère représentait 361 emplois salariés au 31 décembre 2004 (EDOM 2006). Par ailleurs, le nombre d'orpailleurs clandestins, est (sous)estimé à 15 000 personnes selon la gendarmerie (soit près de 10 % de la population totale de la Guyane) travaillant sur plus de 500 sites. Bien que les contrôles des sites miniers par la DRIRE, l'ONF et la gendarmerie (opérations Anaconda) soient de plus en plus intenses et fréquents, l'orpaillage clandestin, utilisant le mercure pour amalgamer l'or, n'a cessé de croître et de dégrader l'environnement guyanais. Les surfaces exploitées sont passées de 200 ha en 1990 à 4400 ha en 2000, pour atteindre en 2006 plus de 11 500 ha et les rejets annuels de mercure sont estimés entre 5 et 10 tonnes (Gond et al.; Gond et al. 2005; DRIRE 2006; EDOM 2006).

C'est suite à l'enquête épidémiologique réalisée en 1994 par le Réseau National de Santé Publique (RNSP), en collaboration avec l'INSERM, que les premiers signes de la contamination mercurielle ont été mis en évidence en Guyane Française. En effet, les concentrations moyennes de mercure dans les cheveux des populations Wayana du Haut-Maroni étaient supérieures à $10 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cordier et al. 1999), seuil défini par l'OMS, au delà duquel des risques d'atteintes neurologiques peuvent apparaître, notamment chez l'enfant (Clarkson 1992; Lebel et al. 1996; Grandjean et

al. 1999; Dolbec et al. 2000). La forte consommation de poissons par les populations amérindiennes, en particulier d'espèces carnivores en fin de chaînes trophiques, est la principale voie de contamination (Frery et al. 2001). Suite à ces études épidémiologiques, le programme "Mercure en Guyane" du CNRS-PEVS a développé au cours d'une première phase de recherches (1997-2001) une analyse approfondie des principales composantes du cycle biogéochimique du mercure, en considérant les sources, le devenir dans les compartiments abiotiques (air, sols et sédiments, eau), les voies de transfert et la contamination des réseaux trophiques (Charlet et al. 2002).

Ce projet de thèse s'insère dans la deuxième phase du programme de recherche "Mercure en Guyane" qui a débuté en 2003, et s'articule plus précisément autour de son troisième axe dont l'objectif est d'étudier l'impact d'un site d'orpaillage, en évaluant l'augmentation des flux de mercure vers les cours d'eau récepteurs liée à l'exploitation de sites récents ou ancien par comparaison à un site en conditions « naturelle ». Les trois axes complémentaires du programme « Mercure en Guyane, phase II » s'orientent autour de (i) une cartographie de la contamination par le mercure, à l'échelle de l'ensemble du territoire guyanais, des poissons et sédiments, (ii) l'étude de l'extension de la contamination mercurielle le long du continuum « Barrage de Petit Saut/ Sinnamary aval/estuaire/zone côtière adjacentes », en relation avec les fortes capacités de méthylation du Hg au sein de la retenue et (iv) le suivi des problèmes de santé publique par la poursuite d'études épidémiologiques en collaboration étroite entre les autorités locales et la Direction Sanitaire et du Développement Social (DSDS). L'axe II du programme a déjà abouti à deux thèses (Dominique 2006; Muresan 2006).

2. Objectifs et méthodologie

a. Questions spécifiques

L'intensité de la mobilisation du mercure vers les hydrosystèmes reste indéterminée, en conditions naturelles comme sous l'influence de l'orpaillage. Il est donc nécessaire, pour évaluer l'impact de cette activité, de quantifier les flux entre les compartiments terrestres et les écosystèmes aquatiques, avant et après le démarrage d'une exploitation aurifère et de préciser sous quelles formes le mercure du fond géochimique et le mercure ajouté par les orpailleurs sont mobiles et biodisponibles. Par ailleurs, dans les anciens sites orpaillés, la stabilité du mercure n'est pas connue. Ils sont aujourd'hui recouverts par la végétation, de sorte que l'érosion y est faible. Il convient néanmoins d'estimer leurs contributions réelles, et potentielles en cas d'exploitation, aux flux de mercure se dispersant dans les écosystèmes guyanais.

L'objectif de cette thèse est donc de répondre aux 7 questions suivantes :

- 1 - Sous quelle forme se trouve le mercure dans les sols, exploités ou non, et sous quelle forme est-il transporté vers les rivières ?
- 2 - Quel est l'impact de l'exploitation minière sur la méthylation du mercure, que l'activité soit récente ou ancienne ?
- 3- En conditions naturelles, quelle est l'importance, dans un petit bassin versant donné, des flux de mercure vers les rivières, liés aux processus d'érosion diffuse et d'hydromorphie propices à la mobilisation du mercure ?
- 4- Quels sont les flux de mercure issus de sites miniers anciens en condition d'érosion "naturelle" ?

- 5- Quelle est l'augmentation des flux de mercure vers les rivières, consécutive au remaniement des sols et sédiments par l'industrie minière dans ce même bassin versant ?
- 6- Peut-on réduire de manière significative la turbidité de l'eau en sortie des bassins de décantation par l'utilisation de flocculants ?
- 7- Quels seront les devenir des "tailings" miniers après le processus de floculation ; quels impacts ont les flocculants sur la chimie d'oxydoréduction de ces "tailings" et sur les transformations chimiques du mercure ?

b. Stratégie de recherche

Ce travail de thèse a été mené sur un "site minier pilote" localisé à l'intérieur de la concession de la Compagnie Minière de Boulanger qui a accepté d'accueillir le projet. Ce site minier pilote comprend un bassin versant élémentaire (100 hectares) composé de 2 parties :

- l'une jamais orpaillée
- l'autre anciennement orpaillée et qui est promise à une seconde exploitation.

Le bassin versant fut suivi au cours de deux périodes :

- La première période, avant la mise en place de l'exploitation aurifère, a été consacrée à l'obtention des données pédologiques, hydrologiques, hydrochimiques et biogéochimiques sur le bassin versant et sur l'hydrosystème en aval, pour évaluer les stocks et les flux de mercure en conditions naturelles.
- Au cours d'une seconde période, une simulation d'exploitation a été mise en place par la Compagnie Minière de Boulanger, en respectant le cahier des

charges imposé aux exploitants industriels. Dans ces conditions, les flux de mercure vers les cours d'eau seront liés au métal présent "naturellement" mais aussi à celui apporté par l'orpaillage ancien.

En parallèle à cette étude, des expériences ont été effectuées, *in situ* et en laboratoire, sur la coagulation/floculation des particules fines en suspension dans les bassins de décantation. Ces expériences visent à séparer la fraction solide-liquide sur des boues issues du traitement de graviers aurifères, afin de minimiser les rejets particuliers dans l'eau à l'exutoire de bassins de décantation. Des études complémentaires sont poursuivies sur le devenir de ces particules après sédimentation dans les bassins (conditions oxydo-réductrices, etc.), et plus particulièrement sur les risques de méthylation du mercure.

c. Intérêt de l'industriel pour le thème de recherche

La recherche prévue s'inscrit dans la stratégie de la Compagnie Minière de Boulanger qui a la volonté de minimiser l'impact de son activité sur l'environnement, en limitant les rejets de particules contaminées dans les écosystèmes aquatiques en aval de sa concession. Il importait donc en premier lieu d'évaluer les flux de mercure sortant de bassins versants exploités, de mieux connaître les origines du mercure, sa distribution spatiale dans les sols et sédiments, et les conditions de sa mobilité. Cette étude contribue à répondre aux questions qui se posent encore pour le développement de nouvelles techniques d'exploitation et de traitement des matériaux aurifères. Il importait également d'étudier et de mettre en œuvre des méthodes efficaces de floculation des particules fines dans les bassins de décantation pour minimiser les flux de mercure, qu'elle qu'en soit l'origine, vers les cours d'eau. Des études complémentaires ont été menées sur le devenir des particules après

sédimentation dans les bassins, plus particulièrement sur les risques de méthylation du mercure présent.

d. Plan

Les résultats de cette thèse sont présentés en trois parties afin de répondre aux 7 questions posées initialement. Après une présentation du contexte de l'étude et de la problématique du Hg en Guyane française (chapitre I), la première partie (chapitre II) sera consacrée à l'étude des sols et des stocks de Hg présents ainsi qu'à l'impact de l'activité minière sur ces stocks. La seconde partie (chapitre III) sera consacrée à la méthylation du mercure en milieu minier et plus spécialement dans les bassins de décantation. Les méthodes de remédiation seront discutées. Enfin, la troisième partie (chapitre IV) sera consacrée aux émissions de Hg issu de sites miniers et naturels.

Références bibliographiques

- Charlet, L. and A. Boudou (2002). "Cet or qui file un mauvais mercure." La Recherche, Rubrique "Savoirs" **359**: 52-59.
- Clarkson, T. W. (1992). "Mercury: major issues in environmental health." Env. Health Persp. **100**: 31-38.
- Cordier, S. and M. Garel (1999). Risques neurotoxiques chez l'enfant liés à l'exposition au méthylmercure en Guyane Française. Paris.
- Dolbec, J., D. Mergler, C. J. Sousa Passos, S. Sousa de Morais and J. Lebel (2000). "Methylmercury exposure affects motor performance of a riverine population of the Tapajos river, Brazilian Amazon." Interna. Arch. Occup. Environ. Health **73**: 195-203.
- Dominique, Y. (2006). Contamination par les différentes formes chimiques du mercure de la composante biologique du barrage hydroélectrique de Petit-Saut et des zones amont/aval du fleuve Sinnamary, en Guyane française (études in situ et approches expérimentales). Bordeaux, University of Bordeaux I.
- DRIRE (2006). Nouvelle baisse de la production déclarée. Antiane. **66**: 14-66.
- EDOM (2006). Le secteur aurifère en Guyane. Note expresse N°38, Institut d'émission des départements d'outre-mer: 4.

- Frery, N., R. Maury-Brachet, E. Maillot, M. Deheeger, B. Merona de and A. Boudou (2001). "Goldmining activities and mercury contamination of native Amerindian communities in french Guiana: key role of fish in dietary uptake." Environ. Health Persp. **109**(5): 449-456.
- Gond, V., J. Z. Bernard, C. Brognoli, O. Brunaux, A. Coppel, J. Demenois, J. Engel, D. Galarraga, P. Gaucher, S. Guitet, F. Ingrassia, M. Lelièvre, S. Linares, F. Lokonadinpouille, R. Nasi, J. F. Pekel, D. Sabatier, V. Thierron, B. de Thoisy, J. F. Trebuchon and G. Verger "Analyse multi-échelle de la caractérisation des écosystèmes forestiers Guyanais et des impacts humains a partir de la télédétection spatiale."
- Gond, V. and C. Brognoli (2005). "Télédétection et aménagement du territoire: localisation et identification des sites d'orpaillage en Guyane Française." Bois et forêts des tropiques **286**(4): 5-13.
- Grandjean, P., R. White, A. Nielsen, D. Cleary and E. C. de Oliveria Santos (1999). "Methylmercury neurotoxicity in Amazonian children downstream from gold mining." Environ. Health Persp. **107**: 587-591.
- Lebel, J., D. Mergler, M. Lucotte, M. Amorin, J. Dolbec, D. Miranda, G. Arantes, I. Rhéault and P. Pichet (1996). "Evidence of early nervous system disfunction in Amazonian populations exposed to low levels of methylmercury." Neurotoxicol. **17**: 157-168.
- Muresan, B. (2006). Géochimie du mercure dans le continuum de la retenue de Petit Saut et de l'estuaire de Sinnamary, Guyane Française. Bordeaux, University of Bordeaux I: 264.

CHAPITRE I

Le mercure et la problématique de l'orpaillage en
Guyane : état des connaissances

1. Le mercure : présentation générale

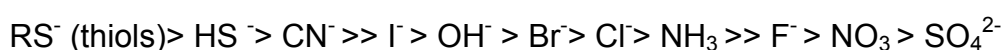
a) Propriétés chimiques et cycle global

Le mercure tient son symbole chimique Hg de son nom latin «hydrargyrum». Il est utilisé depuis 2700 ans pour amalgamer l'or, l'argent ou d'autres métaux. Il est unique par le fait qu'il est dense, liquide à température ambiante avec une pression de vapeur relativement élevée pour un métal (Andersson 1979; Stein et al. 1996). Les principales mines assurant la production de Hg sont situées dans les ceintures mercurifères, à la périphérie de l'Océan Pacifique (Pérou et Mexique par exemple) et entre les zones méditerranéennes et himalayennes (Espagne, Italie, Slovenie, Algérie, Chine....) où il est principalement exploité à partir de sa forme minéralisée, le cinabre (HgS).

Les produits à base de mercure (thermostats, batteries, manomètres, commutateurs, lampes fluorescentes) ainsi que leurs applications (chlor-alkali, sidérurgie, secteurs médical et catalytique) font partie de la vie moderne et sont à l'origine de la production de nombreux déchets (UNEP 2002; Fitzgerald et al. 2003). Aujourd'hui les émissions de Hg issues de la combustion des carburants fossiles (en particulier du charbon), de l'extraction et du traitement des minerais et métaux, de l'incinération des déchets et de l'orpaillage artisanal représentent la source majeure des émissions atmosphériques de ce polluant à l'échelle du globe (UNEP 2002; Pacyna et al. 2006). Son temps de résidence moyen d'environ un an (cette valeur est encore discutée aujourd'hui) lui confère dans l'atmosphère une répartition homogène (Slemr et al. 1985; Fitzgerald et al. 1994; Fitzgerald 1995). Les émissions ne cessent d'augmenter depuis le milieu du 19^{ème} siècle, et représentaient en 1995 plus de 2000 tonnes par an vers l'atmosphère (UNEP 2002). L'utilisation du Hg est aujourd'hui réglementée, voire interdite, selon les activités et les pays (UNEP 2002).

Bien qu'il fut utilisé pour soigner la syphilis et de nombreuses infections, le mercure est aujourd'hui reconnu comme un élément trace extrêmement toxique qui s'accumule le long des chaînes alimentaires aquatiques (Morel et al. 1998).

Le cycle géochimique du Hg est complexe et caractérisé par des échanges rapides entre les compartiments de l'écosphère : atmosphère, hydrosphère, géosphère et biosphère. Ce cycle est dominé par les échanges avec l'atmosphère (Fitzgerald et al. 1994). Plusieurs formes chimiques du mercure sont naturellement présentes au sein des différents milieux terrestres et aquatiques : Hg élémentaire (Hg^0), Hg inorganique divalent (Hg(II)), les organo-mercuriels (R-HgX) dont le mono et di-méthylmercure. Etant classé dans les métaux de transition IIB, le mercure a un champ d'électrons large et facilement polarisable, sa couche « d » est insaturée; par conséquent il forme des complexes stables avec des ligands similaires tels que les thiols, HS^- , et CN^- (Pearson 1963; Hepler et al. 1974; Smith 1976; Pitzer 1979). Les constantes de stabilité des complexes de mercure avec certains ligands ont été déterminées expérimentalement (Smith 1976) ou calculées (Smith 1976; Kerndorff et al. 1980; Schnitzer et al. 1981; Dyrssen et al. 1991; Khwaja et al. 2006; Gasper et al. 2007). La stabilité des complexes de Hg avec les ligands suivants est :



Cycle du Hg en milieu tropical humide

Le bassin de l'Amazonie et le plateau des Guyanes ne font pas partie des territoires particulièrement enrichis en Hg aux périodes tertiaires et quaternaires, par des phénomènes orogéniques et volcaniques (Nriagu 1979). Cependant, le fonds géochimique du Hg (II) dans les sols ferrallitiques amazoniens, défini comme la part du Hg qui s'est accumulé dans le sol sur de longues périodes à partir de deux sources : les roches dont l'altération est à l'origine des sols et les apports

atmosphériques issus du dégazage de l'écorce terrestre et des océans (Fitzgerald, 1989), est naturellement élevé. Les concentrations peuvent être dix fois supérieures à celles mesurées dans les sols des régions tempérées et boréales (Roulet et al. 1995; Grimaldi et al. 2001). Ainsi, les sols sont assimilables à un puits de mercure (Mason et al. 1994), où il se trouve principalement complexé à la matière organique et aux surfaces minérales (argiles et oxy(hydr)oxides) (Roulet et al. 1995).

En plus de cette richesse naturelle des sols, la contamination environnementale du bassin amazonien a principalement été attribuée aux activités d'orpaillage qui utilisent le Hg élémentaire pour amalgamer les micro-particules d'or (Lacerda et al. 1991) (Picot et al. 1993). L'intensité de la pollution diffuse du Hg *via* l'atmosphère, diminue avec la distance aux sites d'orpaillage (Lacerda et al. 1991; Malm et al. 1991; Pfeiffer et al. 1993; Keeler et al. 1995). En effet, l'oxydation du Hg⁰ en Hg²⁺ dans l'atmosphère amazonienne est accentuée par la forte production de composés organiques volatiles émis par la végétation, ainsi que par les abondantes précipitations. En raison de sa bonne solubilité dans l'eau, de sa faible volatilité et de ses affinités pour les surfaces minérales et organiques, le temps de résidence de la forme ionique Hg²⁺ dans l'atmosphère est inférieur à deux semaines. Ainsi, lors de l'oxydation de Hg⁰ en Hg²⁺, la forme ionique peut rapidement réagir avec l'eau de pluie ou être adsorbée par des petites particules (aérosols), pour ensuite se déposer dans l'environnement sous forme de dépôt «humide» ou «sec».

Les températures et précipitations élevées, ainsi que l'abondante végétation contribuent fortement aux transferts de Hg entre le sol et l'atmosphère. D'une part, la canopée émet des quantités importantes de Hg⁰ ($5.4 \pm 1.6 \text{ ng m}^{-3}$) vers l'atmosphère (Amouroux et al. 1999), qui varient en fonction des types de substrat (sol) et de l'épaisseur du couvert forestier (Tessier et al. 2002). D'autre part les feuilles et les racines assimilent le Hg provenant des pluies en l'intégrant lors du processus de

production de matière végétale, puis le redistribuent aux sols par la dégradation de la matière organique (Millhollen et al. 2006). Les émissions gazeuses de Hg^0 sont également importantes en l'absence de couvert végétal et les plus importantes ont été mesurées à proximité de sites miniers (Amouroux et al. 1999; Muresan et al. 2007).

L'activité biologique est également fortement stimulée par les conditions climatiques et l'abondance de matière organique. Par conséquent la transformation microbiologique du Hg inorganique en formes organométalliques, telles que le monométhylmercure (MMHg), est favorisée. Cette forme du Hg est assimilable dans les organismes et plus particulièrement dans les poissons dont plus de 95% du Hg total retrouvé est sous forme méthylée (Jensen et al. 1969), alors qu'elle ne représente que 1% du métal présent dans l'eau.

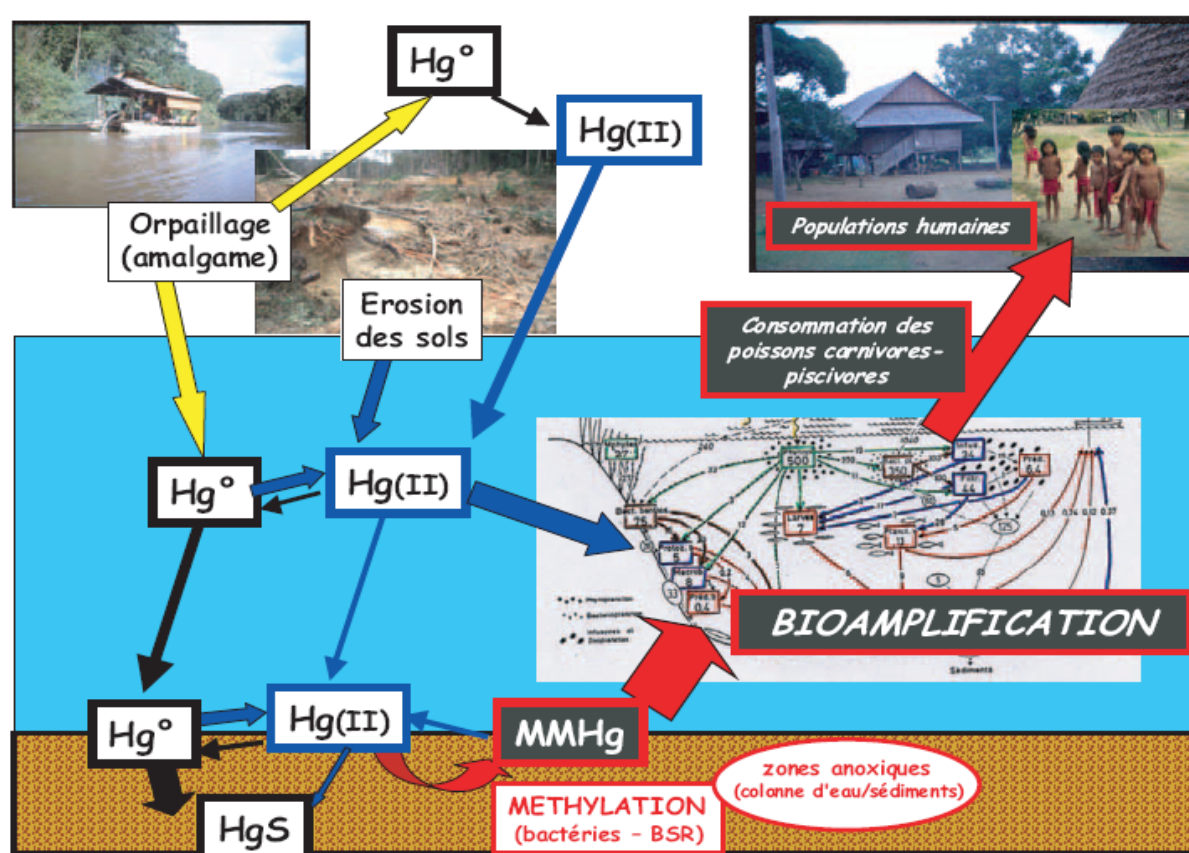


Figure 1 : Cycle biogéochimique du Hg en Guyane française (Boudou et al. 2006)

Le milieu amazonien est un terrain de grande affinité géochimique pour le Hg, où les facteurs de risque de contamination du milieu par le Hg convergent. Il est favorable à la méthylation et par conséquent exposé à des risques sanitaires sérieux dont les premiers stigmates ont été mis en évidence chez les populations amérindiennes du Haut Maroni (Boudou et al. 2001; Landrigan et al. 2004).

b) Anthropisation et méthylation en milieu continental

Méthylation du mercure

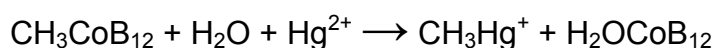
La méthylation du Hg est un processus principalement biologique, bien que la production abiotique puisse se produire dans les eaux naturelles (Benoit et al. 2003). Les différents processus de méthylation et les facteurs environnementaux qui l'affectent sont ici présentés.

De nombreux auteurs ont démontré que la méthylation *in situ* du mercure réactif ou biodisponible par les bactéries sulfato- ou ferri-réductrices (BSR et BFR) est à l'origine de l'accumulation du MMHg dans les chaînes alimentaires des eaux douces (Gilmour et al. 1991; Watras et al. 1994; Watras et al. 1994; Barkay et al. 2003; Benoit et al. 2003; Fleming et al. 2006). Bien que la méthylation du Hg ait lieu dans les colonnes d'eau et puisse être importante en milieu marin (Monperrus et al. 2007), les sites principaux de production de MMHg dans les milieux dulcicoles sont associés aux environnements de dépôts particuliers tels que les sédiments lacustres et estuariens, les zones humides, les sols inondés et les marais (Mucci et al. 1995; Porvari et al. 1995; Roulet et al. 2001; Hall B.D. et al. 2004; Muresan 2006). Dans les eaux douces et les sédiments lacustres, les zones de transition à faibles teneurs en oxygène proches des conditions anoxiques ont été identifiées comme les principaux sites de production de MMHg (Gilmour et al. 1991; Watras et al. 1994;

Muresan et al. 2007). Peu d'auteurs cependant, se sont intéressés à la méthylation dans les sols, seules certaines études ont mis en évidence la méthylation dans les sols temporairement inondés (Porvari et al. 1995; Roulet et al. 1995; Heyes et al. 1998).

Méthylation biotique

Les bactéries méthylantes nécessitent la méthylcobalamine ($\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$), molécule naturellement présente dans l'environnement aquatique capable de transformer un groupement méthyl sous forme de carbanion:



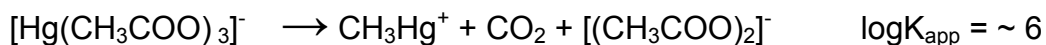
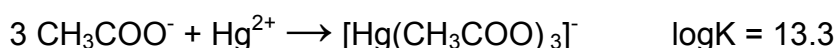
Métaboliquement, la méthylation a lieu soit au sein de la bactérie par transfert du groupement CH_3 depuis une molécule donneuse de methylcorrinoïde, soit par un processus extracellulaire qui est accentué par l'activité d'exoenzymes bactériennes. La production microbienne de MMHg est influencée par de nombreux facteurs environnementaux tels que le pH, la température, les conditions redox, la présence de sulfates et de matière organique dissoute qui ont une incidence sur la spéciation et la disponibilité des ions mercuriques ainsi que sur l'activité des populations microbiennes méthylantes (Benoit et al. 1999; Ullrich et al. 2001; Schaefer et al. 2002; Benoit et al. 2003). La matière organique (MO) est un paramètre majeur pour la méthylation bactérienne car, d'une part elle est la source de nutriments qui stimule les bactéries méthylantes (Porvari et al. 1995), et d'autre part, étant le ligand complexant le plus important en l'absence de sulfure, elle augmente l'accessibilité de Hg^{2+} à ces mêmes bactéries (Ullrich et al. 2001; Benoit et al. 2003). La MO est aussi un vecteur de diffusion du MMHg car sous forme dissoute, elle augmente la solubilité du MMHg (Miskimmin 1991; Barkay et al. 1997). La méthylation dépend également de la concentration en ion sulfates qui peut limiter le métabolisme des BSR. Le

maximum de méthylation a lieu dans les zones où la MO et les sulfates sont suffisamment abondants pour stimuler le métabolisme des SRB, mais en quantité raisonnable pour ne pas causer l'accumulation de sulfures qui inhibent l'accessibilité du Hg pour la méthylation par la précipitation de HgS, le cinabre (Gilmour et al. 1991) et la formation de complexes dissous de sulfure mercurique incluant $\text{HgS}^\circ(\text{aq})$, HgS_2^{2-} , et HgHS^{2-} (Benoit et al. 1999). Cependant, l'oxydation des sulfures, par les bactéries sulfato-oxydantes (BSO) ou de manière abiotique, minimise l'accumulation de sulfure et stimule l'action méthylante des BSR en conditions suboxiques (Fitzerald et al. 2003).

Méthylation abiotique

La méthylation purement chimique du Hg est possible si des donneurs appropriés de groupements méthyl sont présents. Ainsi des composés solubles de méthylsilicium ($\text{CH}_3\text{Si}^{3+}$) peuvent réagir avec Hg^{2+} pour former du méthylmercure. Les organosiloxanes et autres substances apparentées au silicium ont également été considérées comme agents méthylants (Ullrich et al. 2001). Akagi et collaborateurs ont également démontré que l'alkylation du chlorure de mercure était induite photo-chimiquement en présence de méthanol, d'éthanol, d'acide acétique et/ou d'acide propionique (Akagi et al. 1977). D'autres auteurs ont suggéré que la méthylation pouvait résulter de réactions de transméthylation entre le Hg et les alkyls de plomb, d'étain et d'arsenic (Ebinghaus et al. 1994), utilisés dans les additifs de carburants. De plus, le triméthyl-plomb a été décrit comme méthylateur efficace, puisque d'importantes concentrations de MMHg ont été mesurées dans les sédiments de la rivière St Clair et attribuées à des réactions de transméthylation due à des émissions d'alkyl de plomb (Beijer et al. 1979).

En milieu continental, la méthylation peut aussi se produire de manière abiotique en présence de méthylcobalamine, de matière organique et d'acide acétique. La méthylcobalamine est impliquée dans ce processus, où Hg^{2+} est méthylé par transfert d'un carbanion induit par les substances humiques ou fulviques en solution (Weber 1999). La matière organique est un bon agent méthylant puisqu'elle est souvent très abondante dans les eaux et les sédiments où la méthylation a lieu, et que la solubilité et la mobilité du Hg en dépendent. Plusieurs modèles ont effectivement montré que les matières humiques méthylaient le Hg (Weber 1999). L'acétate a été proposé comme un très bon agent méthylant abiotique (Gardfeldt et al. 2003). Dans des gammes de concentration d'acétate et de pH d'eaux naturelles, l'acétate est proposé comme précurseur du MMHg par Gardfeldt et collaborateurs :



Cette réaction peut se produire dans l'atmosphère et expliquer une partie du MMHg présent dans les eaux de pluie (Gardfeldt et al. 2003).

La part de la contribution abiotique à la méthylation est encore aujourd'hui mal quantifiée. Ainsi la méthylation du Hg peut être biotique ou abiotique et peut impliquer les deux procédés tels que pour la méthylation bactérienne des espèces d'étain (IV) qui est suivie d'un transfert abiotique de groupement méthyl au Hg. Ebinghaus et collaborateur ont montré que les composés organiques de Pb, Sn, et As, étaient des composés plus efficaces pour la méthylation du Hg que les donneurs biogéniques de groupements méthyl tels que la méthylcobalamine, mais que ce n'était certainement pas pertinent dans les environnements naturels, parce que la

méthylation du Hg *in vivo* est catalysée enzymatiquement et est plus rapide que la transméthylation de méthylcobalamine libre (Ebinghaus et al. 1994).

Déméthylation

La décomposition biotique ou abiotique (photolytique) des espèces méthylées est un processus important qui régule les concentrations de Hg organique dans les sédiments et les eaux. La dégradation du MMHg est induite majoritairement par le biais de l'activité microbiologique. Un très grand nombre de bactéries sont capables de déméthyliser le Hg, dans la colonne d'eau de lacs et les eaux de surfaces, incluant des bactéries aérobies et anaérobies, mais la déméthylation a lieu principalement *via* les organismes (bactéries et algues) aérobies (Ullrich et al. 2001).

Le mécanisme commun de la décomposition microbienne du MMHg implique la segmentation du pont carbone-mercure par des enzymes (lyase organo-mercuriels), produisant du méthane et du Hg^{2+} , suivi de la réduction enzymatique du Hg^{2+} en Hg^0 (reductase mercurique) (Robinson et al. 1984; Summers 1986). La synthèse de ces enzymes est encodée par les gènes *merB* et *merA* dans les bactéries possédant un large spectre de résistance au Hg (Barkay et al. 2003). La déméthylation oxydative est également un processus majeur produisant du dioxyde de carbone et impliquant des bactéries aérobies comme anaérobies telles que les méthanogènes et sulfato-réductrices (Marvin-Dipasquale M. C. et al. 1998).

La décomposition photolytique est le mécanisme le plus significatif de décomposition abiotique du MMHg (Craig 1986). Le diméthylmercure (DMHg) est également rapidement décomposé photolytiquement dans l'atmosphère en Hg^0 . Les espèces de phénylmercure et de MMHg liées à des groupements sulfures (e.g., CH_3HgS^-) peuvent être rapidement décomposées photolytiquement, mais la

photodégradation est insignifiante pour les ions MMHg et les hydroxydes de MMHg à cause de leur faible taux d'absorption des rayonnements solaires (Baughman 1973). En outre, bien que la décomposition photolytique contribue à la déméthylation du MMHg dans les eaux de surface, elle est insignifiante dans les eaux interstitielles des sédiments où la déméthylation bactérienne est plus importante (Ullrich et al. 2001; Benoit et al. 2003).

Pour conclure, l'accumulation de MMHg dans les systèmes aquatiques est un équilibre entre les processus biotiques ou abiotiques de méthylation, de bioaccumulation et de déméthylation.

c) Le problème sanitaire

A l'échelle internationale, la première grande catastrophe connue liée au mercure est celle des rejets de Hg de l'usine de Minamata (Japon) (qui utilisait le mercure comme catalyseur pour la fabrication de l'acétaldéhyde) dans la baie du même nom qui causa environ 900 décès de 1949 à 1965. Près de 2 millions de personnes ont souffert, de près ou de loin, de cette pollution. En Guyane française, le suivi effectué pendant dix ans par la Direction Sanitaire et du Développement Social (DSDS) a mis en évidence une contamination mercurielle des écosystèmes aquatiques et des hommes *via* les chaînes alimentaires par la forme organométallique hautement neurotoxique du Hg : le méthylmercure. Cette enquête épidémiologique a révélé chez ces populations du Haut Maroni et du Haut Oyapock des concentrations moyennes de mercure dans les cheveux supérieures à $10 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cordier et al. 1999). Cette valeur seuil définie par l'OMS, est considérée comme la limite au delà de laquelle des risques d'atteintes neurologiques peuvent apparaître,

notamment chez l'enfant (Clarkson 1992; Lebel et al. 1996; Grandjean et al. 1999; Dolbec et al. 2000).

La forte consommation de poissons par les populations amérindiennes, en particulier d'espèces carnivores en fin de chaîne trophique, est la principale voie de contamination (Frery et al. 2001). Les niveaux d'imprégnation observés lors des études menées entre 1998 et 2004 par la DSDS sont ceux qui conduisent à des effets infra-cliniques (non détectables à l'œil nu ou par examen clinique), et le niveau moyen d'imprégnation semble stable dans le temps. Si l'exposition est prolongée, le risque est une exposition chronique et durable menant à des séquelles irréversibles (Aschner et al. 1990). Bien que les stigmates de la maladie de Minamata ne soient pas déclarés au sein de la population guyanaise, la psychose du drame de Minamata demeure comme en témoigne la figure 5.

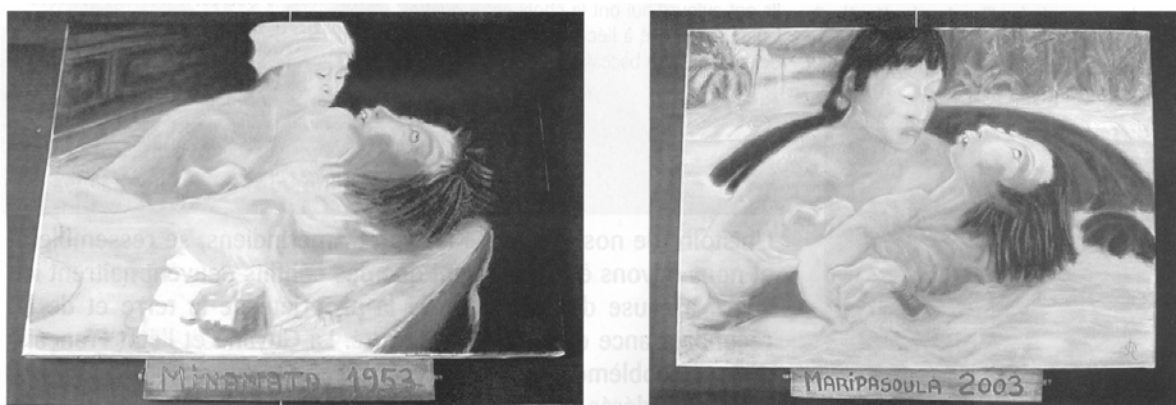


Figure 5 : Peinture « Maripasoula 2003 » (Patochard 2003)

La prévention doit être ciblée essentiellement au niveau des femmes enceintes puisque c'est l'exposition au cours de la grossesse qui va constituer un facteur de risque majeur pour le développement neurologique de l'enfant à naître (Quénel 2005).

2. La problématique mercure en Guyane

a. Généralités sur la Guyane

Géographie physique

La Guyane Française est un vaste territoire de 84 000 km² de superficie et de 100 mètres d'altitude moyenne, situé entre 2° et 6° de latitude Nord et 52° et 54° de longitude ouest sur le très vieux bouclier pénéplané du plateau des Guyanes qui englobe le Surinam et le Guyana (Lézy 2000; Barret 2004). N'ayant pas subi d'orogénèse, ce craton paléoprotérozoïque (2 à 2,2 milliard d'années) est constitué principalement de roches magmatiques (granitoïdes granites, gabbros, diorite), volcaniques, volcano-sédimentaires et sédimentaires (schistes, grès, siltites conglomérats, quartzites). Tous ces terrains anciens ont subi une érosion importante qui perdure sous le climat équatorial chaud et humide de la Guyane Française. La grande variété des formations géologiques de la Guyane est aussi caractérisée par des minéralisations nombreuses et diversifiées (or, molybdène, lithium, uranium, diamant, bauxite...), dont seules les minéralisations aurifères sont rentables et exploitées. L'exposition des roches aux conditions climatiques tropicales sur plusieurs dizaines de millions d'années, a contribué, en libérant l'or primaire de sa gangue originelle, à la formation des gisements secondaires dans les alluvions, les terrasses fluviales et les éluvions. L'or est présent sous forme de paillettes, de poudre ou de pépites. C'est donc la présence de ces gisements alluvionnaires qui rend cet or accessible et facilement exploitable.

L'élément déterminant du climat équatorial chaud et humide de la Guyane Française est la convergence des flux d'alizés générés principalement par les anticyclones des Açores et de Saint-Hélène nommé « Zone de convergence intertropicale » (ZIC). La ZIC oscille dans un mouvement nord-sud et ce durant des périodes variables dont il découle un cycle saisonnier caractérisé par (i) une petite saison des pluies (de mi-novembre à mi-février, (ii) le « petit été de mars », (iii) la grande saison des pluies (d'avril à juillet) et (iv) la saison sèche (de mi-août à mi-

novembre). Les précipitations varient de 1700 mm par an dans la partie nord-ouest à 3800 mm par an dans la région de Régina et Cacao (Barret 2004).

Ce climat chaud et humide favorise un couvert forestier très riche en espèces, dense et permanent (sempervirens) qui couvre plus de 90% de la surface du territoire guyanais.

Contexte pédologique

La couverture pédologique guyanaise est dominée par les sols ferralitiques. Deux ensembles se distinguent par leur substrat géologique : les sols argileux des Terres hautes qui se développent dans l'intérieur « montagneux » (collines à pentes fortes) du territoire, composé de roches cristallines et métamorphiques associées à des laves d'âge précambrien, et des sols sableux ou argileux des Terres basses de la plaine côtière et plus particulièrement des zones marécageuses du sub-littoral composées d'alluvions marines.

De nombreux auteurs ont décrit la grande diversité pédologique des sols des Terres hautes sur des roches-mères variées (Boulet 1978; Boulet 1981; Guehl 1984; Fritsch et al. 1986; Grimaldi et al. 1990; Boulet et al. 1993). Cette diversité est interprétée comme résultant de la transformation de la couverture ferrallitique, en déséquilibre dans les conditions tectoniques et ou climatiques actuelles (Boulet et al, 1993). La séquence de transformation la plus commune des sols de Guyane Française met en jeu successivement deux grands processus : l'érosion (au sens large) et l'hydromorphie (Grimaldi et al. 1990), qui se traduisent par le passage, le long des versants, des ferralsols aux acrisols, puis aux gleysols. L'intensité variable de ces processus, selon les conditions géologiques et géomorphologiques locales, conduit à la coexistence de diverses associations de sols (« catenas » ou « pédoséquences »).

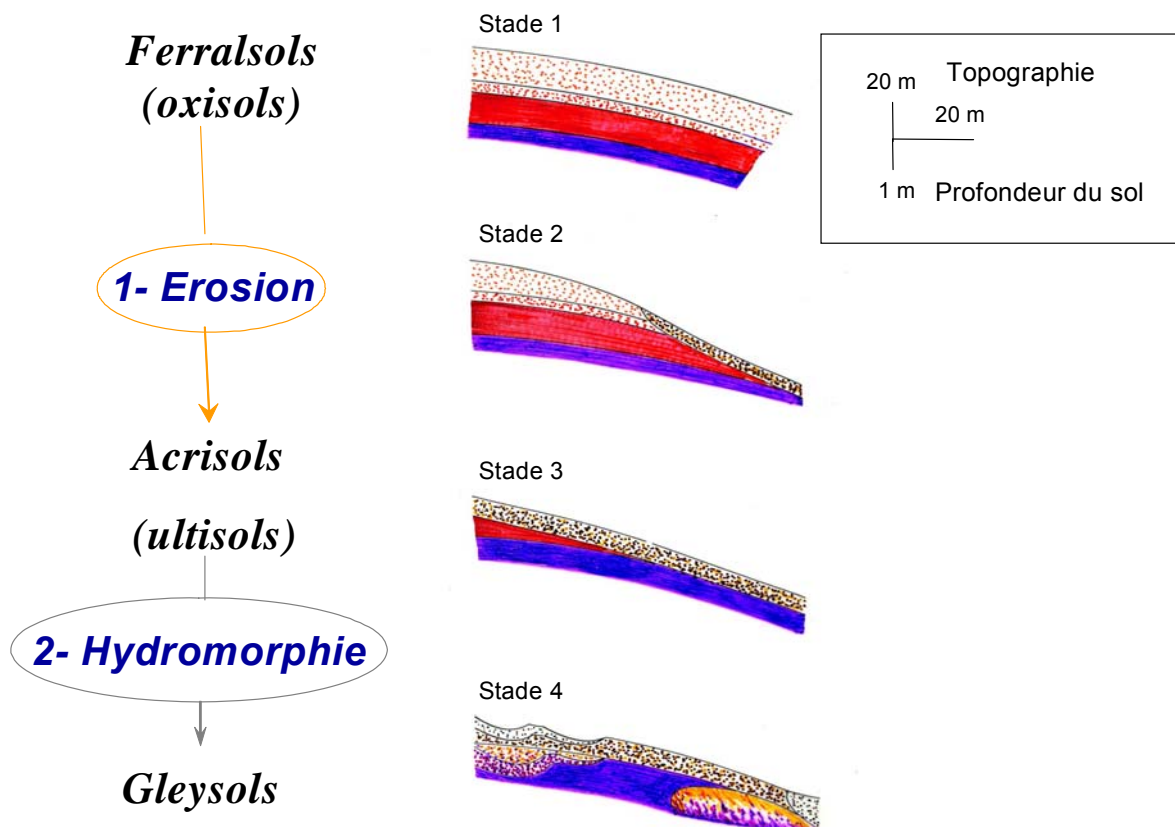


Figure 2 : (Boulet et al. 1993; Grimaldi et al. 2001)
Entre parenthèses : nomenclature des sols selon la classification NSSC.
(Soil Survey Staff National Soil Survey 2008)

Ces processus se traduisent par la redistribution locale des constituants des sols (minéraux argileux, oxy(hydr)oxides métalliques, composés organiques), et/ou par l'exportation de ces constituants vers le réseau hydrographique.

Le fonctionnement hydrodynamique du sol et le régime hydrologique des rivières découlent des transformations texturales et structurales au sein de la couverture pédologique. Les ferralsols caractérisés par un horizon argileux microagrégé épais, sont perméables jusqu'à une grande profondeur. Le drainage de l'eau est en conséquence vertical et profond. Dans les acrisols, l'apparition d'une altérite massive, et donc peu perméable, à moins d'un mètre de profondeur crée une discontinuité structurale forte qui engendre un drainage de l'eau dont la composante

latérale et superficielle augmente avec l'amincissement du sol au-dessus de l'altérite, à l'origine de crues des cours d'eau au cours des fortes averses. En bas de versant ou sur les replats des collines, les faibles pentes et la présence de l'altérite proche de la surface favorisent la saturation en eau durable du sol à la suite des averses, qui alimente la nappe phréatique. A l'aval, la nappe s'écoule par les axes de drainage, tandis qu'elle a tendance à se maintenir sur les replats sommitaux, conduisant respectivement à des exportations de matières dans les cours d'eau ou à des transformations minérales locales (Grimaldi et al, 1994 (Figure 3)).

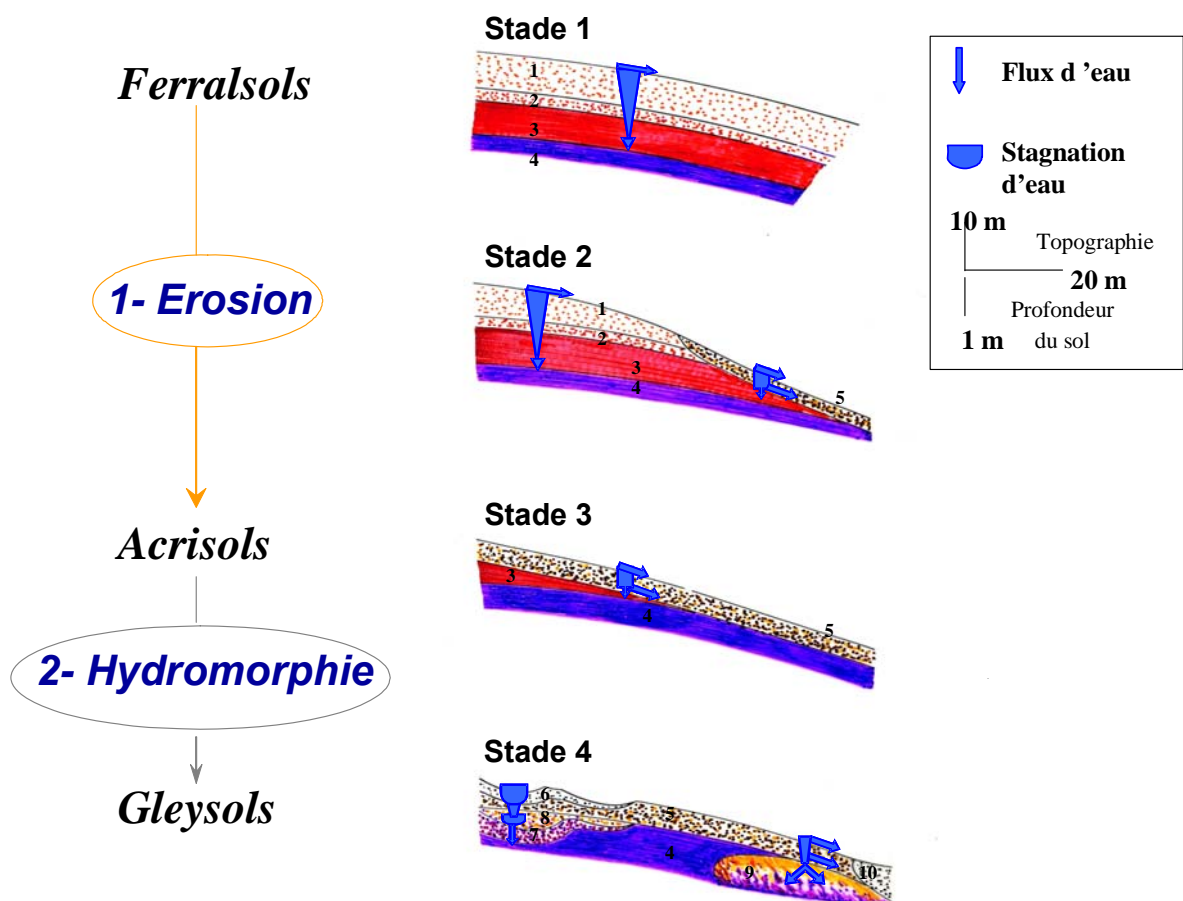


Figure 3 : Changement de drainage de l'eau le long d'une séquence Ferralsol – Acrisol - Sol hydromorphe (Grimaldi et al. 2001)

Le long de ces séquences pédologiques, l'évolution minéralogique est fortement liée à l'érosion physique et chimique ainsi qu'aux conditions redox. Bien que le quartz et la kaolinite soient partout présents, le gradient minéralogique est bien marqué de l'amont vers l'aval d'une séquence ferralsol-acrisol-gleysol en passant d'un milieu oxydant, dominé par des oxy(hydr)oxides de fer plus ou moins bien cristallisés, à un milieu anoxique dominé par des minéraux argileux à dominante kaolinitique (Figure 3).

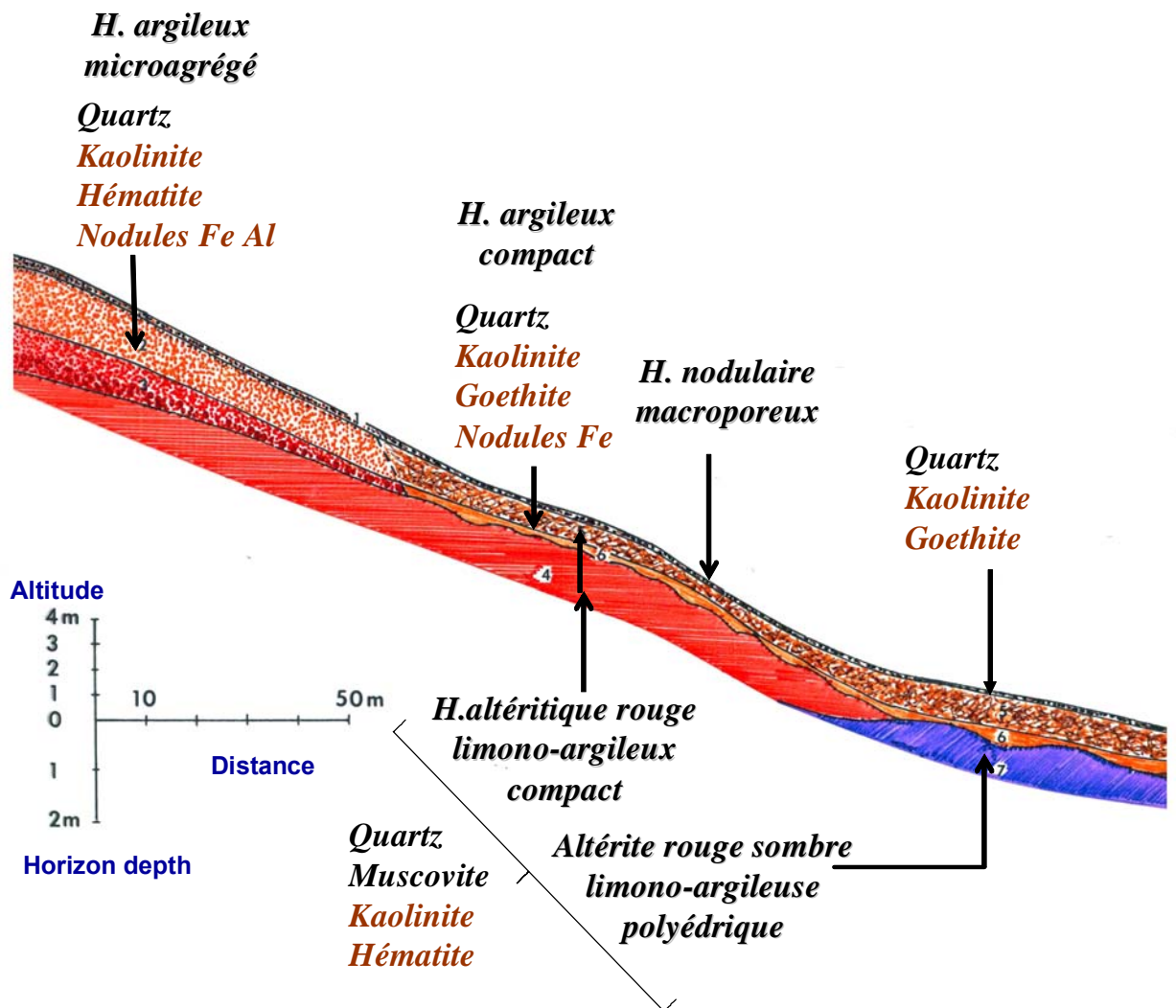


Figure 4 : Evolutions minéralogiques le long d'une toposéquence
Ferralsol – Acrisol - Sol hydromorphe (Grimaldi et al. 2002)

b. Problématique du Hg en milieu minier

L'orpaillage en Guyane française: histoire et techniques

L'histoire de l'or de Guyane est partagée en deux cycles : le premier de la découverte, en 1855, jusqu'à la deuxième guerre mondiale et le second de l'après guerre jusqu'à nos jours, ce second cycle étant marqué par l'industrialisation de l'exploitation (Montabo 2004). Durant le premier cycle, les sites orpaillés étaient

essentiellement des placers dans de petites rivières ou des exploitations de colluvions latéritiques. De nombreux auteurs considèrent que cette activité ancienne avait une ampleur supérieure à l'activité actuelle, notamment par le nombre de sites exploités et le volume de minerai traité, laissant des traces de contamination au Hg dans les sites orpaillés mais également le réseau hydrographique.

Aujourd'hui encore, l'exploitation de l'or est plus ou moins incontrôlée et peu d'orpailleurs sont possesseurs de leur propre concession d'exploitation. De nombreux sites artisanaux sont ouverts illégalement en forêt. De nombreux clandestins y travaillent dans des conditions sanitaires déplorables, amalgamant l'or au mercure ou brûlant les amalgames directement sur site. Les incidences environnementales sont aussi lourdes que dans le passé : déforestation, hausse de la turbidité des rivières, contamination des sites au Hg. L'or demeure le premier poste d'exportation du département (hors activité spatiale) devant la pêche (DRIRE 2006; EDOM 2006). Cependant, la différence supérieure à 2 tonnes, observée entre production et exportations déclarées, se retrouve dans l'utilisation de l'or comme moyen de paiement (rémunération du personnel employé sur sites et achat de matériels) et l'orpaillage clandestin. Les opérations « Anaconda » par la Gendarmerie se sont intensifiées en 2005 (107 en 2005 contre 73 en 2004) et la valeur moyenne en équivalent or des matériels saisis ou détruits s'élevait à 1,8 tonne selon les données de la Gendarmerie, (16 millions d'euros) (EDOM 2006).

L'orpaillage ancien et artisanal

Les exploitations du début du siècle sont artisanales et utilisent le «Longtom » qui est une longue caisse ouverte de 2 à 3 mètres de long, disposée en plan incliné avec en sortie une caisse à pépites. Le sol ou sédiment aurifère est pelleté et déversé en haut de la caisse, puis mélangé avec de l'eau dérivée de la crique afin de mettre en suspension les particules fines. Les pertes de minerai aurifère sont assez importantes lors de ces opérations.

Des grilles sont disposées le long de la caisse pour créer des turbulences qui permettent de piéger l'or et d'évacuer les particules fines (figure 6). Les particules



lourdes restent au fond et sont triées à la batée en fin de journée avant d'être amalgamées au Hg°. Le Hg° est souvent déversé directement dans le « Longtom » avant d'être raclé et séparé à la batée. L'amalgame obtenu est ensuite chauffé au feu de bois (> 500 °C) pour évaporer le mercure. Les pertes de Hg lors de ces opérations sont donc importantes tant au niveau

des émissions de Hg°

Figure 6 : Illustration du travail artisanal au « Long Tom »

gazeux que dissous. Les

vestiges de ces exploitations sont encore visibles aujourd'hui sous forme de bandes entourées de graviers et sables (résidus de lavages) dont les teneurs en Hg atteignent plusieurs ppm. Ces activités anciennes n'exploitaient donc pas la totalité du minerai et sont aujourd'hui des secteurs convoités par les exploitations modernes dont le rendement d'extraction de minerai est largement supérieur.

Techniques modernes

De nos jours, les procédés sont assez semblables à ceux cités précédemment, mais ont été mécanisés. Ainsi, seul le choix de la technique d'extraction différencie les mineurs conventionnels des artisans. Les sols et sédiments aurifères (tout-venant) sont excavés à la pelle mécanique, et lavés à l'aide de lances monitors sur des tables en « Z » recouvertes de moquettes et de grilles servant à piéger les paillettes d'or fin ainsi que les grosses pépites (Figure 7).



Figure 7: Photographie du site minier de Yaoni (concession de la CMB).

La fraction fine du tout-venant qui a été mise en suspension est évacuée vers des bassins de décantation (baranque). Le contenu des moquettes et grilles («concentré») est ensuite rassemblé avant d'être traité pour en extraire l'or. La séparation de l'or et du « concentré » peut être effectuée soit au Hg par amalgamation et brûlage de l'amalgame, soit par des méthodes gravimétriques nécessitant des équipements (Voir annexe 3).

Problématique mercure et orpaillage

Les sols des chantiers d'orpaillage sont fortement contaminés par les apports directs de mercure (Grimaldi *et al.*, 2001) liés à l'orpaillage ancien ou récent (quand il

utilise le Hg). A cette pollution ponctuelle s'ajoute une pollution diffuse *via* l'atmosphère, dont l'intensité diminue avec la distance aux sites d'orpaillage (Lacerda *et al.*, 1991; Malm *et al.*, 1991; Pfeiffer *et al.*, 1993; Keeler *et al.*, 1995). La contamination mercurielle de l'environnement liée aux exploitations anciennes, légales, ou illégales est, en plus de l'apport de Hg⁰, issue de la re-mobilisation du Hg d'origine atmosphérique accumulé dans les sols durant des millions d'années. En effet, l'opération d'orpaillage, comme l'exploitation minière sans mercure, qui consiste à liquéfier les matériaux meubles aurifères, provoque, en l'absence de bassins de décantation efficaces, l'exportation vers le réseau hydrographique des particules fines minérales et organiques, chargées en mercure naturel et anthropique qui a un impact social important. C'est une source majeure de Hg particulaire pour les hydrosystèmes avals et plus particulièrement les zones favorables à la méthylation. La déforestation des sites précédant l'exploitation, comme toute activité qui accroît l'érosion (mines, pratiques agricoles, construction de routes, etc.) représente une source de mercure additionnelle pour les écosystèmes aquatiques (Roulet *et al.* 1999).

La production officielle d'or en Guyane française entre 1857 et 1992 est estimée à 170 tonnes, occasionnant une perte d'environ 230 tonnes de mercure au cours des phases de lavage du minerai, de manipulation et de chauffage de l'amalgame sans recyclage des vapeurs métalliques (Picot *et al.* 1993). Ces données sous-estiment la production aurifère et les rejets de mercure, compte-tenu de l'importance des activités clandestines dans ce secteur (Taubira-Delannon 2000).

Le contexte de l'orpaillage en Guyane française n'est pas un cas isolé. En effet, en 2004 l'orpaillage artisanal (légale ou pas) dans le monde comptait 10 à 15 millions de mineurs produisant ainsi 500 à 800 tonnes d'or par an et émettant 650 à

1000 tonnes de Hg dans l'environnement, le ratio quantité Hg perdu par quantité d'or produit étant de 1.3 (Veiga et al. 2004).

Références Bibliographiques :

- Akagi, H., D. R. Miller and A. Kudo (1977). Photochemical transformation of mercury. in : Distribution and transport of pollutants in flowing water ecosystems, Final Report. U. River Project. Ottawa, National Research Council of Canada.
- Amouroux, D., J. Wasserman, E. Tessier and O. Donard (1999). "Elemental mercury in the atmosphere of a tropical amazonian forest (French Guyana)." Environmental Science and Technology.
- Andersson, A. (1979). Mercury in soils. The biogeochemistry of mercury in the environment. J. O. Nriagu, Elsevier: 80-111.
- Aschner, M. and J. L. Aschner (1990). "Mercury neurotoxicity: Mechanisms of blood-brain barrier transport." Neuroscience & Biobehavioral Reviews **14**(2): 169-176.
- Barkay, T., M. Gillman and R. Turner (1997). "Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury." Appl. Environ. Microbiol. **63**(11): 4267-4271.
- Barkay, T., S. M. Miller and A. O. Summers (2003). "Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems doi:10.1016/S0168-6445(03)00046-9." FEMS Microbiology Reviews **27**(2-3): 355-384.
- Barret, J. (2004). Illustrated Atlas of French Guyana (in French). Cayenne, French Guyana Publications.
- Baughman, G. L., Gordon, J. A., Wolfe, N. L., and Zepp, R. G., (1973). Chemistry of organomercurials in aquatic systems. Ecol. Res. Ser. . US Environmental Protection Agency: EPA-660/3-73-012.
- Beijer, K. and A. Jernelöv (1979). Methylation of mercury in aquatic environments. The Biogeochemistry of Mercury in the Environment. J. O. Nriagu. Amsterdam, Elsevier/North-Holland: 203–210.
- Benoit, J., C. Gilmour, R. Mason and A. Heyes (1999). "Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters." Environ. Sci. Technol. **33**: 951-957.
- Benoit, J. M., C. C. Gilour, A. Heyes, R. P. Mason and C. L. Miller (2003). Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems. Biochemistry of environmentally important trace elements. Y. Cai and O. C. Braids. Washington DC, American Chemical Society. **ACS symposium series 835**: 262-297.
- Boudou, A., G. Durrieu and R. Maury-Brachet (2001). Bioamplification du mercure et risques à l'égard des populations humaines. Programme mercure en Guyane. Rapport final, première partie : région de Saint-Elie et retenue de Petit Saut. CNRS, CNRS-PEVS. **1**: 36-51.
- Boudou, A., R. Maury-Brachet, G. Durrieu, M. Coquery and C. Dauta (2006). Chercheurs d'or et contamination par le mercure des systèmes aquatiques continentaux de Guyane – Risques à l'égard des populations humaines. Hydroécol. Appl., EDP Sciences. **15**: 1-18.

- Boulet, R. (1978). "Existence de systèmes à forte différenciation latérale en milieu ferrallitique guyanais : un nouvel exemple de couverture pédologique en déséquilibre." Sci. du Sol **2**: 75-82.
- Boulet, R. (1981). "Etude pédologique des bassins versants ECEREX. Bilan de cartographie." Bulletin de liaison ECEREX **4**: 4-22.
- Boulet, R., Y. Lucas, E. Fritsch and H. Paquet (1993). Géochimie des paysages : le rôle des couvertures pédologiques. Sédimentologie et géochimie de la surface. Acad. Sci. Paris: 55-76.
- Clarkson, T. W. (1992). "Mercury: major issues in environmental health." Env. Health Persp. **100**: 31-38.
- Cordier, S. and M. Garel (1999). Risques neurotoxiques chez l'enfant liés à l'exposition au méthylmercure en Guyane Française. Paris.
- Craig, P. J. (1986). Organomercury compounds in the environment. Organometallic Compounds in the Environment: Principles and Reactions. C. P. J. . Harlow, Longman,: 65-110.
- Dolbec, J., D. Mergler, C. J. Sousa Passos, S. Sousa de Morais and J. Lebel (2000). "Methylmercury exposure affects motor performance of a riverine population of the Tapajos river, Brazilian Amazon." Interna. Arch. Occup. Environ. Health **73**: 195-203.
- DRIRE (2006). Nouvelle baisse de la production déclarée. Antiane. **66**: 14-66.
- Dyrssen, D. and M. Wedborg (1991). "The sulphur-mercury(II) system in natural waters." Water, air and soil pollution. **56**(1): 507-519.
- Ebinghaus, R., R. D. Wilken and P. Gisder (1994). "Investigations on the formation of monomethylmercury (II) in the Elbe." Vom Wasser **82**: 19.
- EDOM (2006). Le secteur aurifère en Guyane. Note expresse N°38, Institut d'émission des départements d'outre-mer: 4.
- Fitzerald, W. F. and C. H. Lamborg (2003). Geochemistry of mercury in the environment. Treatise on Geochemistry, Elsevier. **9**: 107-148.
- Fitzgerald, W. and R. Mason (1994). The global mercury cycle: oceanic and anthropogenic aspects. Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. e. a. Baeyens W. **21**: 85-108.
- Fitzgerald, W. F. (1995). "Is mercury increasing in the atmosphere? The news for an atmospheric mercury network (AMNET)." Water, air and soil pollution **80**: 245-254.
- Fleming, E. J., E. E. Mack, P. G. Green and C. N. Douglas (2006). "Mercury methylation from unexpected sources :molybdate-inhibited freshwater sediments and iron-reducing bacterium." Appl. Environ. Microbiol. **72**(1): 457-464.
- Frery, N., R. Maury-Brachet, E. Maillot, M. Deheeger, B. Merona de and A. Boudou (2001). "Goldmining activities and mercury contamination of native Amerindian communities in french Guiana: key role of fish in dietary uptake." Environ. Health Persp. **109**(5): 449-456.
- Fritsch, E., G. Bocquier, R. Boulet, M. Dosso and F. X. Humbel (1986). "Les systèmes transformants d'une couverture ferrallitique de Guyane française, analyse structurale d'une formation supergène et mode de représentation." Cahier de l'ORSTOM, Séries Pédologie **12**(4): 361-395.
- Gardfeldt, K., J. Munthe, D. Stromberg and O. Lindqvist (2003). "A kinetic study on the abiotic methylation of divalent mercury in the aqueous phase." The Science of The Total Environment **304**(1-3): 127-136.

- Gasper, J. D., G. R. Aiken and J. N. Ryan (2007). "A critical review of three methods used for the measurement of mercury (Hg²⁺)-dissolved organic matter stability constants." Applied Geochemistry **22**(8): 1583-1597.
- Gilmour, C. C. and E. A. Henry (1991). "Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition." Environmental Pollution **71**: 131-169.
- Grandjean, P., R. White, A. Nielsen, D. Cleary and E. C. de Oliveria Santos (1999). "Methylmercury neurotoxicity in Amazonian children downstream from gold mining." Environ. Health Persp. **107**: 587-591.
- Grimaldi, M., D. Amouroux, C. Grimaldi, L. Spadini, E. Tessier, G. Dutin and M. Sarrazin (2002). Programme mercure en Guyane. Rapport final, deuxième partie : région du Haut-Maroni et bassins versants ECEREX, CNRS-PEVS.
- Grimaldi, M. and M. Boulet (1990). "Relation entre l'espace poral et le fonctionnement hydrodynamique d'une couverture pédologique sur socle de Guyane Française." Cahier de l'ORSTOM, Séries Pédologie **15**: 263-275.
- Grimaldi, M., J. P. Gaudet, C. Grimaldi, M. A. Melieres and L. Spadini (2001). Sources, stocks et transferts dans les sols et sédiments. Programme Mercure en Guyane. Rapport Final, Première partie : Région Saint Elie et Retenue de Petit-Saut. CNRS, CNRS-PEVS: 5-15.
- Guehl, J. M. (1984). "Water dynamic in French Guiana tropical humid forest soil . Influence of the pedological cover ." Ann. For. Sci. **41**(2): 195–236 (in French).
- Hall B.D. and S. L. V.L. (2004). "Methylmercury and total mercury in plant litter decomposing in upland forests and flooded landscapes." Environ. Sci. Technol. **38**: 5010-5021.
- Hepler, L. G. and G. Olofsson (1974). "Mercury: Thermodynamic Properties, Chemical Equilibria, and Standard Potentials." **75**(5): 585-600.
- Heyes, A., T. R. Moore, , and J. W. M. Rudd (1998). "Mercury and methylmercury in decomposing vegetation of a pristine and impounded wetland." J. Environ. Qual. **27**: 591-599.
- Jensen, S. and A. Jernelov (1969). "Biological methylation of mercury in aquatic organisms." Nature **6**(223): 753-4.
- Keeler, G., G. Glinsorn and N. Pirron (1995). "Particulate mercury in the atmosphere: its significance, transport transformation and sources." Water, Air, Soil Poll. **80**: 159-168.
- Kerndorff, H. and M. Schnitzer (1980). "Sorption of metals on humic acid ." Geochim. Cosmochim. Acta **44**: 1701-1708.
- Khwaja, A., P. R. Bloom and P. L. Brezonik (2006). "Binding constants of divalent Mercury (Hg²⁺) in soil humic acids and soil organic matter." Environmental science and technology. **40**: 844-849.
- Lacerda, L. D. and W. Salomons (1991). Mercury in the Amazon. A chemical time bomb ? The Hague, the Netherlands, Dutch ministry of housing (Ed.), Physical planning and the environment.
- Landrigan, P. J., C. A. Kimmel, A. Correa and B. Eskenazi (2004). "Children's Health and the Environment: Public Health Issues and Challenges for Risk Assessment." Env. Health Persp. **112**(2): 257–265.
- Lebel, J., D. Mergler, M. Lucotte, M. Amorin, J. Dolbec, D. Miranda, G. Arantes, I. Rhéault and P. Pichet (1996). "Evidence of early nervous system disfunction in Amazonian populations exposed to low levels of methylmercury." Neurotoxicol. **17**: 157-168.
- Lézy, E. (2000). Guyane, Guyanes : une géographie "sauvage" de l'Orénoque à l'Amazone, Belin.

- Malm, O., W. C. Pfeiffer and C. M. M. Souza (1991). Main pathways of mercury in the Madeira river area, Rondonia, Brazil. Heavy Met. Environ. Int. conf. 8th., Edinburgh.
- Marvin-Dipasquale M. C. and R. S. Oremland (1998). "Bacterial methylmercury degradation in Florida Everglades peat sediment." Environ. Sci. Technol. **32**: 2556.
- Mason, R. P., W. F. Fitzgerald and F. M. M. Morel (1994). "The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences." Geochimica et Cosmochimica Acta **58**(15): 3191-3198.
- Millhollen, A. G., M. S. Gustin and D. Obrist (2006). "Foliar Mercury Accumulation and Exchange for Three Tree Species." Environ. Sci. Technol. **40**(19): 6001-6006.
- Miskimmin, B. M. (1991). "Effect of natural levels of Dissolved Organic Carbon (DOC) on methyl mercury formation and sediment-water partitioning." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **V47**(5): 743-750.
- Monperrus, M., E. Tessier, D. Amouroux, A. Leynaert, P. Huonnic and O. F. X. Donard (2007). "Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea." Marine Chem. **107**(1): 49-63.
- Montabo, B. (2004). L'histoire de la Guyane. Cayenne, Orphie.
- Morel, F. M. M., A. M. L. Kraepiel and M. Amyot (1998). "The chemical cycle and bioaccumulation of mercury." Annual Reviews Ecol.Syst. **29**: 543-566.
- Mucci, A., M. Lucotte, S. Mantgomery, Y. Plourde, S. Pichet and H. V. Tra (1995). "Mercury remobilization from flooded soils in hydroelectric reservoir of northern Quebec, La Grande -2 : results of a soil resuspension experiment." Can. J.Fish.Aquat.Sci. **52**: 2507-2517.
- Muresan, B. (2006). Géochimie du mercure dans le continuum de la retenue de Petit Saut et de l'estuaire de Sinnamary, Guyane Française. Bordeaux, University of Bordeaux I: 264.
- Muresan, B., D. Cossa, D. Jezequel, F. Prevot and S. Kerbellec (2007). "The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation." Estuarine Coastal Shelf Sci. **72**(3): 472-484.
- Muresan, B., D. Cossa, S. Richard and D. Burban (2007). "Mercury speciation exchanges at the air-water interface of a tropical artificial reservoir, french guiana." Sci. Total Environ. **in Press**.
- Nriagu, J. O. (1979). The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam, Elsevier/North-Holland.
- Pacyna, G. E., J. M. Pacyna, F. Steenhuisen and S. Wilson (2006). "Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000." Atmos. Environ. **X**(XXX): XXX.
- Patochard (2003). Maripasoula 2003. Oka.mag' (22). Oka.mag'. 2004, Kourou.
- Pearson, R. G. (1963). " Hard and Soft Acids and Bases." Journal of the American Chemical Society **85**: 3533-3539.
- Pfeiffer, W. C., L. D. Lacerda, W. Salomon and O. Malm (1993). "Environmental fate of mercury from gold mining in the brazilian Amazon." Environ. Rev. **1**: 26-37.
- Picot, J. C., J. L. Foucher and R. Wagner (1993). Production aurifère et mercure utilisé, de l'origine à nos jours. rapport r37837. BRGM. Cayenne, BRGM-Guyane: 18.
- Pitzer, K. S. (1979). "Relativistic effects on chemical properties." Accounts of chemical research **12**(8).

- Porvari, P. and M. Verta (1995). "Methylmercury production in flooded soils: A laboratory study." Water Air Soil Pollut. **80**(1): 765-773.
- Quénel, P. (2005). Résultats des études épidémiologiques sur le mercure en Guyane, mise en perspective avec les autres situations rencontrées dans le monde. J. d. i. m. e. s. e. Guyane. Cayenne, DSDS de Guyane: Présentation orale.
- Robinson, J. B. and O. H. Tuovinen (1984). "Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds — physiological, biochemical and genetic analyses." Microbiol. Reviews **48**(95).
- Roulet, M., J.-R. D. Guimaraes and M. Lucotte (2001). "Methylmercury Production and Accumulation in Sediments and Soils of an Amazonian Floodplain - Effect of Seasonal Inundation." Water Air Soil Pollut. **V128**(1): 41-60.
- Roulet, M. and M. Lucotte (1995). "Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrallitic soil of a tropical rain forest in French Guiana, South America." Water, Air, Soil Poll. **80**: 1079-1088.
- Roulet, M., M. Lucotte, N. Farella, G. Serique, H. Coelho, C. J. Sousa Passos, E. De Jesus Da Silva, P. Scavone De Andrade, D. Mergler, J. R. D. Guimaraes and M. Amorim (1999). "Effects of recent human colonization on the presence of mercury in amazonian ecosystems." Water Air Soil Poll. **112**: 297-313.
- Schaefer, J. K., J. Letowski and T. Barkay (2002). "mer-Mediated Resistance and Volatilization of Hg(II) Under Anaerobic Conditions." Geomicrobiol. J. **19**(1): 87-102.
- Schnitzer, M. and H. Kerndorff (1981). "Reactions of fulvic acid with metal ions." Water, Air, Soil Poll. **15**: 97-108.
- Slemr, F., G. Schuster and W. Seiler (1985). "Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury." Journal of Atmospheric Chemistry **3**(4): 407-434.
- Smith, R. M. (1976). Critical Stability Constants Inorganic Complexes, Kluwer Academic Pub.
- Soil Survey Staff National Soil Survey (2008). Characterization Data Soil Survey Laboratory, National Soil Survey Center USDA-NRCS - Lincoln, NE.
- Stein, E. D., Y. Cohen and A. M. Winer (1996). "Environmental distribution and transformation of mercury compounds." Crit. Rev. Sci. Total Environ. **26**(1): 1-43.
- Summers, A. O. (1986). "Organization, expression and evolution of genes for mercury resistance." Ann. Rev. Microbiol. **40**: 607.
- Taubira-Delannon, C. (2000). L'or en Guyane,   clats et artifices. Paris, Assemblée nationale.
- Tessier, E., D. Amouroux, M. Grimaldi, T. Stoichev, C. Grimaldi, G. Dutin and O. F. X. Donard (2002). "Mercury mobilization in soil from a rainfall event in a Tropical forest (French Guyana)." Journal de Physique IV **107**: 1301-1304.
- Ullrich, S. M., T. W. Tanton and S. A. Abdrashitova (2001). "Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation." Crit. rev. Environ. Sci. Technol. **31**(3): 241-293.
- UNEP (2002). Global mercury assessment. Geneva, United Nations Environmental Programme: 78.
- Veiga, M. and R. Baker (2004). Global Mercury project ; Protocols for environmental and health assessment of Hg released by artisanal and small scale gold miners.
- Watras, C. and N. Bloom (1994). The vertical distribution of mercury species in Wisconsin Lakes: accumulation in plankton layers. Mercury pollution: integration and synthesis. H. J. Watras C., Lewis publishers: 137-185.

- Watras, C. J., N. S. Bloom, R. J. M. Hudson, S. Gherini, R. Munson, S. A. Claas, K. A. Morrison, J. Hurley, J. G. Wiener, W. F. Fitzgerald, R. Mason, G. Vandal, D. Powell, R. Rada, L. Rislov, M. Winfrey, J. Elder, D. Krabbenhoft, . , A. W. Andren, C. Babiarz, D. B. Porcella and J. W. Huckabee (1994). Sources and Fates of mercury and methylmercury in Wisconsin lakes. Mercury pollution: integration and synthesis: 153-177.
- Weber, J. H. (1999). "Review of Possible Paths for Abiotic Methylation of Mercury(II) in the Aquatic Environment." Chemosphere **26**(11): 2603-2077.

CHAPITRE II

Les stocks de mercure dans les sols de Guyane française ; impact de l'activité minière.

Article I: Weathering versus atmospheric contributions to mercury concentrations in French Guiana soils

Contributions de l'altération et de l'atmosphère aux concentrations de mercure dans les sols de Guyane Française.

Résumé

Ce travail se concentre sur les deux sources possibles du mercure dans les sols tropicaux, (i) le Hg lithogène provenant de l'altération *in situ* des matériaux parentaux dont sont issus les sols, et (ii) du Hg exogène provenant de l'accumulation à long terme des apports atmosphériques naturels et issus des activités industrielles passées et récentes. Les calculs de concentrations du Hg lithogène ($[Hg]_{\text{lithogenic}}$) sont basés sur la comparaison des concentrations de Hg mesurées à celles d'éléments résistants à l'altération tels que Nb, U, Zn, Fe. Le Hg exogène ($[Hg]_{\text{exogenic}}$) a été quantifié par soustraction du $[Hg]_{\text{lithogenic}}$ à la concentration totale de Hg. Ce calcul a été effectué sur quatre profils de sols de Guyane Française ; trois profils proviennent d'une même toposéquence (ferralsol, acrisol, gleysol) et un acrisol prélevé à proximité d'une mine d'or où le mercure élémentaire est utilisé. Dans tous les profils, $[Hg]_{\text{lithogenic}}$ varie peu et est toujours inférieur à $40 \mu\text{g kg}^{-1}$, alors que $[Hg]_{\text{exogenic}}$ varie considérablement et atteint $500 \mu\text{g kg}^{-1}$. Les concentrations de $[Hg]_{\text{exogenic}}$ les plus importantes ont été calculées dans les horizons supérieurs de l'acrisol situé à proximité de l'activité d'orpaillage, ainsi que dans le ferralsol. Les concentrations de Hg sont négligeables dans l'horizon compact de l'altérite des acrisols. Pour conclure, les processus pédogénétiques qui affectent les réserves naturelles de Hg,

combinées aux sources anthropogéniques, expliquent les concentrations mercurielles dans ces sols tropicaux.

Note :

L'approche méthodologique développée dans cet article a été reprise et couplée à une étude du fonctionnement hydrique d'un ferralsol et de trois acrisols situés sur un petit bassin versant du site ECEREX afin de comprendre la distribution du Hg au sein des sols en fonction de son origine exogène ou lithogène. Cet article est présenté en annexe (Annexe 5).

Weathering versus atmospheric contributions to mercury concentrations in French Guiana soils

Stephane Guedron ^{a,*}, Catherine Grimaldi ^b, Catherine Chauvel ^c,
Lorenzo Spadini ^a, Michel Grimaldi ^d

^a Environmental Geochemistry Group LGIT, Observatory of Earth and Planetary Sciences (OSUG), University of Grenoble-I/CNRS –
Maison des Géosciences, 1381, rue de la Piscine – Domaine Universitaire, 38400 Saint-Martin-D'Hères, France

^b UMR INRA – Agrocampus Sol Agronomie Spatialisation, 65, rue de Saint Briec, CS 84215, 35042 Rennes cedex, France

^c LGCA, Université J. Fourier, Maison des Géosciences, 1381, rue de la Piscine, 38400 St-Martin d'Hères, France

^d UMR137, IRD-UPMC-UP12, Biodiversité et fonctionnement du sol, IRD, 32, avenue Henri Varagnat, 93143 Bondy, France

Available online 29 September 2006

Abstract

This work focuses on two possible sources of Hg in tropical soils, (i) lithogenic Hg from *in situ* weathering of soil parental material, and (ii) exogenic Hg from natural long-term atmospheric inputs and anthropogenic input from past and present industrial activities. The concentration of lithogenic Hg $[Hg]_{\text{lithogenic}}$ was based on comparison of measured Hg concentration with those of elements resistant to weathering such as Nb, U, Zn, Fe. Exogenic Hg was quantified by subtracting $[Hg]_{\text{lithogenic}}$ from total Hg concentrations. This calculation was applied to 4 French Guiana soil profiles, 3 profiles on the same toposequence (ferralsol, Acrisol, hydromorphic soil) and one Acrisol close to a Au mine, where elemental Hg is used. In all profiles, $[Hg]_{\text{lithogenic}}$ varied slightly and was always below $40 \mu\text{g kg}^{-1}$, whereas $[Hg]_{\text{exogenic}}$ varied considerably and reached $500 \mu\text{g kg}^{-1}$. The highest $[Hg]_{\text{exogenic}}$ was calculated for the upper horizon of the Acrisol close to Au mining activity, but also in the ferralsol. Concentrations of Hg were insignificant in the compact alterite in Acrisols. It was concluded that pedogenesis processes that affect the natural Hg supply, combined with anthropogenic sources, explain the Hg concentrations in these tropical soils.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Mercury pollution is a significant environmental problem in French Guiana that affects ecosystems and human health. In 1997, hair samples from 57% of Maroni Wayana Indian natives contained Hg concentrations higher than the World Health

Organization threshold value ($10 \mu\text{g g}^{-1}$), the concentration at which neurologic damage appears, especially among children (Akagi et al., 1995; Frery et al., 2001; Roulet et al., 1999).

The Hg pollution in French Guiana had been assumed to be related to Au-mining, the most important industrial activity in the Guianese rain forest. Most of French Guiana Au mines use Hg for Au amalgamation. Water canons break down Au-bearing soil, producing a slurry which is directed in sluices where Hg–Au amalgamation takes

* Corresponding author.

E-mail address: stephane.guedron@obs.ujf-grenoble.fr (S. Guedron).

place. Two types of pollution occur: liquid Hg contaminates the area surrounding the Au mines and, when the amalgam is roasted in the open air or less frequently in retorts, Hg vapor escapes into the atmosphere (Hacon et al., 1995). As a consequence, deposition of atmospheric Hg on soil is elevated within about 5 km of mining sites, where Hg amalgamation is used, but Hg concentration decreases rapidly with increasing distance (Lacerda, 1997; Lacerda and Salomons, 1991; Malm et al., 1991; Pfeiffer et al., 1993).

Away from Au mines, other sources contribute Hg to soil. Global long-term atmospheric Hg escapes from the oceans (Baeyens et al., 1991; Schroeder and Munthe, 1998) and more recently from industrial activities (Hylander and Meili, 2003; Pacyna et al., 2001, 2006). An additional source of Hg, which is often neglected, is the accumulation of Hg during the weathering of felsic parent rock, i.e., lithogenic Hg.

Concentrations of Hg as high as $800 \mu\text{g kg}^{-1}$, have been reported in Guianese ferrallitic soil located many km from Au mining sites (Grimaldi et al., 2002; Richard et al., 2000). Mercury concentrations are highly variable both with depth along soil profiles and over small lateral distances. This variability could be due to (i) the nature and the abundance of Hg carrier phases (Fe and Al (hydr)oxides and humic substances) (Roulet and Lucotte, 1995; Schuster, 1991), and (ii) the geochemical and hydrological processes that control Hg fixation and its mobility through soil depth profiles and in hillslope soil catena (do Valle et al., 2005; Roulet et al., 1998). Studies have shown that Hg is sensitive to pH and redox variation (Stein et al., 1996), which control its change from the oxidised state, Hg(II) , to the reduced gaseous state, Hg^0 , which escapes into the atmosphere (Peretyazhko et al., 2006). Indirectly, pH and redox conditions also influence Hg fixation and mobility by controlling adsorption reactions on carrier phases or by dissolving these phases (Schuster, 1991; Stein et al., 1996). Moreover, in humid tropical climates, heavy rainfall increases Hg mobility by enhancing vertical and lateral particulate and solute transfers (do Valle et al., 2005). In addition to these variations in edaphic conditions, another reason for Hg variability could be the differences in Hg origin.

In order to explain the variability of Hg concentrations in the soil, first lithogenic sources were distinguished from exogenic Hg sources. Concentrations of $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ were calculated by comparison

of total Hg concentrations with those of elements resistant to weathering such as Nb, U, Zn, Fe. Concentrations of $[\text{Hg}]_{\text{exogenic}}$ were obtained by subtracting $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ from total Hg concentrations. This approach was applied to four French Guiana soil profiles as a first step prior to the analysis of the influence of edaphic conditions and Au mining activities on Hg concentrations.

2. Materials and methods

2.1. Site and soil characteristics

The study area is located in the highlands of French Guiana ($53^{\circ}15'W$, $4^{\circ}50'N$) (Fig. 1), a region where the climate is tropical with an annual average rainfall of 3,500 mm. Four soil profiles were sampled on two sites separated by about 20 km. Three profiles were obtained on the banks of the Leblond River (Fig. 1), which is unaffected by present and past mining activities. The fourth profile was collected about 50 m from the mining camp of Saint-Elie. The region of Saint-Elie has been the centre of intense mining using Hg-amalgamation since 1854 (Taubira-Delannon, 2000). Both sites are located on a Precambrian shield consisting primarily of crystalline and metamorphic rock. The

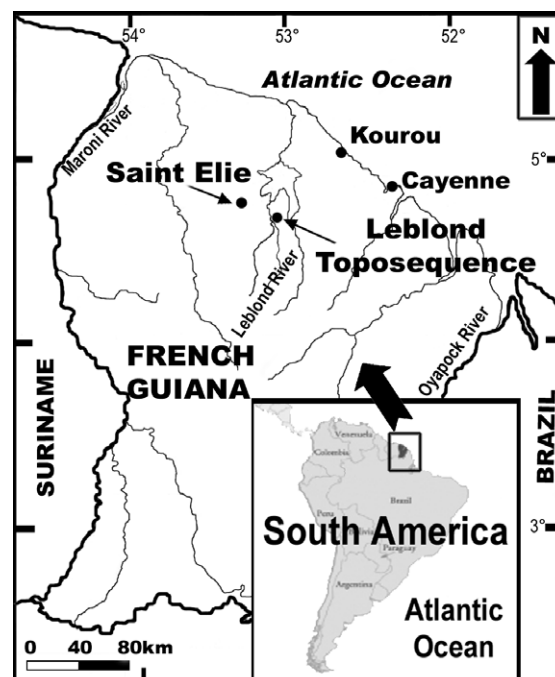


Fig. 1. Location of the study sites in French Guiana.

Leblond River cuts granite rock with a Lower Proterozoic age (Egal et al., 1994). The Saint-Elie Au camp is located on volcanic formations that essentially consist of rhyolitic lavas and pyroclastic rocks, usually metamorphosed at greenschist facies (Egal et al., 1994; Machairas, 1963; Milési et al., 1995). Both sites are covered by rain forest.

Soil distribution along the Leblond toposequence is representative of pedological variations related to changes in relief, as commonly observed in the French Guiana highlands (Boulet, 1978; Boulet et al., 1979; Grimaldi et al., 2001). Upslope, the soil is a ferralsol (Deckers et al., 1998) characterized by a high clay content and a micro-aggregated structure extending to below 1 m depth. This structure produces good vertical water drainage (Guehl, 1984). Halfway down the slope, the soil grades from ferralsol to Acrisol; a silty-clay compact alterite (i.e., weathered rock horizon) appears at a shallow depth (less than 1 m). During rainfall, water accumulates on the slope above the alterite and escapes laterally (Molicova et al., 1997), exporting preferentially the

clay fraction and the dissolution products (Grimaldi et al., 2004). Downslope, the soil becomes hydromorphic and is dominantly sandy. Groundwater is more persistent and is progressively drained by the river, leading to reducing conditions. In all these soils, organic matter is not abundant, except in the upper horizon, because of its rapid mineralization rate. The dominant minerals are quartz, kaolinite, and Fe–Al-(hydr)oxides. Of the primary rock minerals, only quartz remains in all types of soils. Rare muscovite was observed in the alterite.

The 3 profiles on the Leblond toposequence correspond to the main types of soil. S1 is a ferralsol, S3 an Acrisol and S7 a hydromorphic soil (Fig. 2). At Saint-Elie, profile C2 is identified as an Acrisol by the presence of an alterite at less than 1 m depth. This Acrisol is located on a terrace near a river. This location provides hydromorphic characteristics leading to reducing conditions that favor the leaching of materials. As a consequence, this profile has lower clay content and higher sand content than the Leblond S3 Acrisol (Fig. 2).

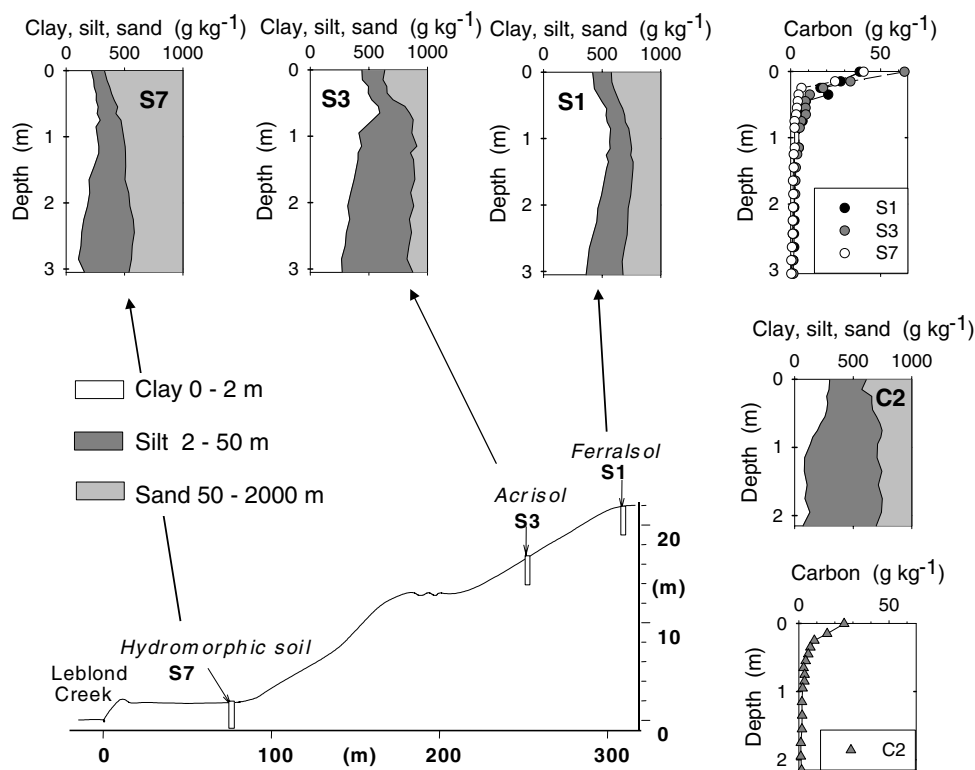


Fig. 2. Location of the 3 soil profiles of the Leblond toposequence. The texture of the fine fraction (<2 mm) and the organic C concentrations are also shown for each soil profile.

2.2. Analyses

Soil profiles were sampled systematically every 10–20 cm, down to 2–3 m depth using an auger. Soil texture was measured in Cayenne (Institut de Recherche pour le Développement, Laboratory Cayenne, French Guiana) using a standard gravimetry and sieving procedure (Avery, 1974; Rowell, 1994). Before chemical analysis, the fine fractions (size of particles below 2 mm) were crushed to a grain size of <200 μm .

Total Hg concentrations were determined in the CNRS Analysis Laboratory (Vernaison, France) by atomic absorption spectrophotometry (AMA 254) with a relative precision of 10% (Roos-Barracough et al., 2002). Concentrations for total Hg obtained for repeated analyses of certified reference materials were within the range of concentration given for the standard BCR 320: $1.013 \pm 0.13 \mu\text{g kg}^{-1}$. The analytical quality was insured by analyzing every sample twice. Analytical error for measurement of total Hg varied from 5 to 10%. Detection limits (defined as 3 times the background) are 0.01 ng.

Trace-element concentrations were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) at the Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Grenoble, after an acid attack (HNO_3 , HF) in Teflon Savillex® vessels (Marini et al., 2005). Concentrations obtained for repeated analyses of certified reference materials BHVO-1 and BIR-1 are reported in Table 1 and compared to concentrations reported by Eggins et al. (1997). The relative% difference from certified concentrations was always <10%. Concentrations of Fe and Zn were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) on an aliquot of the starting solution used for the trace element determination. Calibration was conducted using standard solutions for Fe and Zn atomic spectroscopy (Fluka® 44903 for Fe and Fluka® 17053 for Zn). The analytical errors are estimated by carrying out 3 measurements for each sample and were <10%.

2.3. Enrichment factors and Hg origins calculations

Enrichment factors (Brimhall and Dietrich, 1987; Chadwick et al., 1990; Kurtz et al., 2001) were used to quantify the percentage gain or loss of a mobile element (j) relative to a refractory element (i), and in the soil relative to the parent material:

$$\delta_{j,s} = 100 * ([j]_s/[i]_s) * ([i]_p/[j]_p) - 1 \quad (1)$$

where [i] or [j] is the concentration of the element i or j. The subscript s refers to the soil material and the subscript p refers to the parental material. $\delta_{j,s}$ data were calculated for all samples at the various depths of the soil profiles.

To distinguish exogenic origin from lithogenic origin of Hg using immobile elements requires the use of a reference material that is also not contaminated by atmospheric inputs. A similar approach was applied to Amazonian soil in Brazil by Oliveira et al. (2001), using Fe as a proxy. Niobium was selected as an immobile element, U, Zn and Fe elements as proxies for Hg behavior during weathering and pedogenesis, and the average composition of the 3 lowermost samples of both Acrisols alterite as reference material. These choices are evaluated in detail in the discussion.

Initially, enrichment factors of Hg, U, Zn, Fe relative to Nb were compared, and then a theoretical Hg concentration due to the weathering ($[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$) was calculated for each depth of the soil profiles, using the following equation:

$$[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}, s} = [\text{Hg}]_p/[k]_p * [k]_s, \quad (2)$$

where k is the reference element (i.e., Nb, U, Zn or Fe), the subscript s refers to the soil material and the subscript p refers to the parent reference material. The Hg excess is attributed to the exogenic sources ($[\text{Hg}]_{\text{exogenic}}$), calculated by subtracting the lithogenic Hg from the measured Hg concentration:

$$[\text{Hg}]_{\text{exogenic}, s} = [\text{Hg}]_s - [\text{Hg}]_{\text{lithogenic}, s} \quad (3)$$

3. Results

The highest Hg concentrations are found in the upper part of profiles (100–500 $\mu\text{g kg}^{-1}$) then they decrease with depth to a stable concentration (Fig. 3). This decrease is most pronounced for Saint-Elie Acrisol C2 and to a lesser extent at Leblond. At Leblond, the Ferralsol S1 is the only profile that contains high total Hg concentrations at depth. Lateral variations of Hg concentration along the Leblond toposéquence are large given the short distance between the profiles (300 m). The highest Hg concentrations are found upslope in the Ferralsol S1, and they are lower in the Acrisol S3 and the hydromorphic soil S7. The Saint-Elie Acrisol C2 contains lower Hg concentrations than the Leblond soil samples, except for the near surface

Table 1

Hg and trace element concentrations for international geostandards (BHVO-1 and BIR-1) and reference samples

Sample	Reference	Measured		Reference	Measured		Average continental crust ^b	Local basement from literature		Average concentration of the three lowermost samples	
	BIR-1 ^a	BIR-1 (n = 4)	$\pm\sigma$ (n = 4)	BHVO-1 ^a	BHVO-1 (n = 4)	$\pm\sigma$ (n = 4)		G2064 ^c	REG22 ^d	Lebond acrisol ^e	Saint-Elie acrisol C2 ^f
Hg							40.0			21	9.2
Zn										58	21
Fe										160	16
Co	53.0	53.1	1.36	45.0	42.9	2.52				3.25	0.641
Rb	0.195	0.188	0.00731	9.50	8.92	0.507	59.8	14.4	43.0	1.64	10.7
Sr	106	107	1.99	390	383	11.3	14.3	105	773	3.56	1.47
Y	16.2	16.4	0.427	28.0	27.6	1.62	5.08	72.0	11.6	4.37	28.3
Zr	14.5	15.0	0.387	180	180	9.49	10.3	270	97.0	275	439
Nb	0.558	0.552	0.0296	19.5	19.0	0.725	12.3	18.0	6.90	24.9	22.5
Cs	0.0053	0.0049	0.0010	0.100	0.0953	0.0079	37.3			0.0582	0.108
Ba	6.52	6.36	0.0847	133	130	6.55	41.3	193	990	10.8	330
La	0.604	0.534	0.106	15.5	15.2	0.655	26.1	43.8	25.8	4.44	2.88
Ce	1.90	1.71	0.281	38.0	37.2	1.72	20.6	82.0	56.9	19.7	7.25
Pr	0.378	0.342	0.0471	5.45	5.35	0.260	16.1		6.50	1.14	0.722
Nd	2.38	2.23	0.171	24.7	19.3	8.87	13.5	37	25.0	4.33	2.88
Sm	1.12	1.08	0.0245	6.17	6.05	0.284	9.06	9.51	4.30	1.19	0.934
Eu	0.524	0.503	0.0153	2.06	1.95	0.0536	7.55	2.61	1.00	0.257	0.382
Gd	1.85	1.81	0.0293	6.22	6.06	0.294	6.44		2.80	0.875	1.24
Tb	0.379	0.359	0.00845	0.950	0.926	0.0388	6.38	1.92	0.400	0.175	0.338
Dy	2.53	2.46	0.0716	5.25	5.19	0.300	5.80		2.10	1.11	3.14
Ho	0.585	0.561	0.0149	1.00	0.985	0.0397	5.48			0.224	0.962
Er	1.73	1.66	0.0188	2.56	2.52	0.113	5.28		1.10	0.775	3.76
Yb	1.65	1.57	0.0332	1.98	1.94	0.0462	5.31		0.900	1.16	5.69
Lu	0.247	0.243	0.00585	0.278	0.275	0.0104	4.71	6.95	0.100	0.196	0.954
Hf	0.562	0.559	0.0180	4.30	4.44	0.152	11.2	7.42	2.90	6.48	10.6
Ta	0.0410	0.0405	0.00395	1.20	1.17	0.0335	28.5	1.08	0.500	1.49	1.34
Pb	2.97	2.89	0.102	2.10	2.03	0.0747	45.7			11.6	10.4
Th	0.0302	0.0278	0.00284	1.26	1.24	0.0493	43.1	4.78	4.20	5.48	6.44
U	0.0100	0.00927	0.00150	0.420	0.399	0.0167	44.8		1.00	4.63	2.44

All concentrations in mg kg⁻¹ except for Fe in g kg⁻¹ and Hg in µg kg⁻¹.^a Eggins et al. (1997).^b Hofmann (1988) and Wedepohl (1995) for mercury.^c Renner and Gibbs (1992).^d Milési et al. (1995).^e Average concentration of the three acrisol S3 profile lowermost samples (full data are available on request by mail to the first author).^f Average concentration of the three acrisol C2 profile lowermost samples (full data are available on request by mail to the first author).

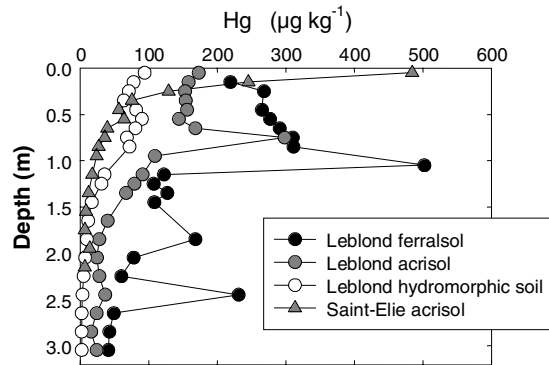


Fig. 3. Concentration profiles of total Hg as a function of depth in the soil, for the Leblond toposéquence ferralsol S1, acrisol S3 and hydromorphic soil S7, and for the Saint-Elie acrisol C2.

samples where Hg concentrations reach 200–500 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Other trace elements display systematic patterns when normalized to average continental crust (Fig. 4, Hofmann, 1988). The most enriched elements include Pb, Zr, Hf, Nb and Ta. Within individual soil profiles, patterns also display systematic behaviors with the upper part of the soils being

the most depleted in trace elements. When individual trace elements are plotted versus depth in the soils, the shapes of U, Zn, Fe and Nb concentration profiles are similar, but they all differ significantly from the Hg profiles (Figs. 3 and 5). In particular, vertical variations are small relative to those of Hg. Furthermore, U, Zn, Fe and Nb concentrations decrease near the topsoil while Hg concentrations increase. Lateral variations between Leblond ferralsol S1 and acrisol S3 differ depending on the element: the ferralsol S1 is generally richer in Nb and poorer in Fe and Zn than acrisol S3. The hydromorphic soil S7 is the poorest in U, Zn, Fe and Nb. Concentrations of Nb are similar in the St Elie acrisol C2 and the Leblond acrisol S3 alterites, while U, Zn and Fe concentrations are lower in Saint-Elie acrisol than in Leblond acrisol.

4. Discussion

4.1. Choice of reference material

Enrichment factor calculations require the use of a reference material, generally bedrock. For the

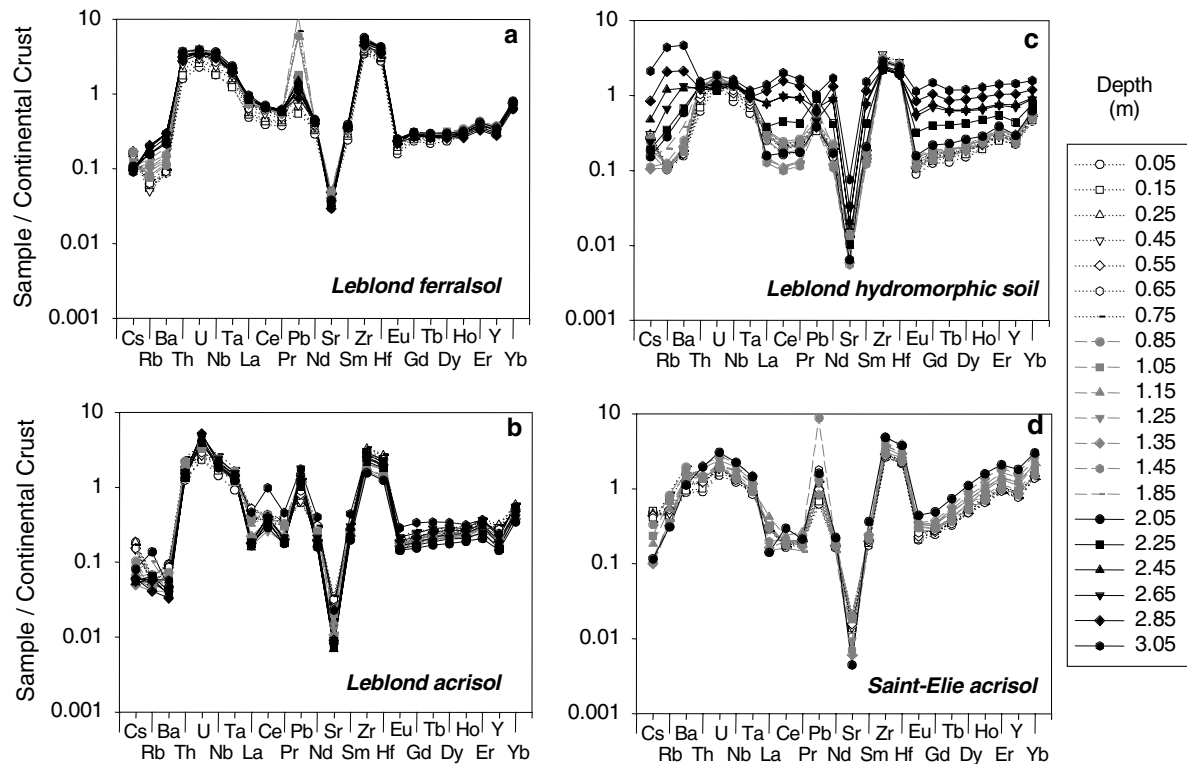


Fig. 4. Trace element patterns normalized to average continental crust (Barrow and Cox, 1992b): (a), (b), (c) for the three Leblond soil profiles, and (d) for the Saint-Elie acrisol.

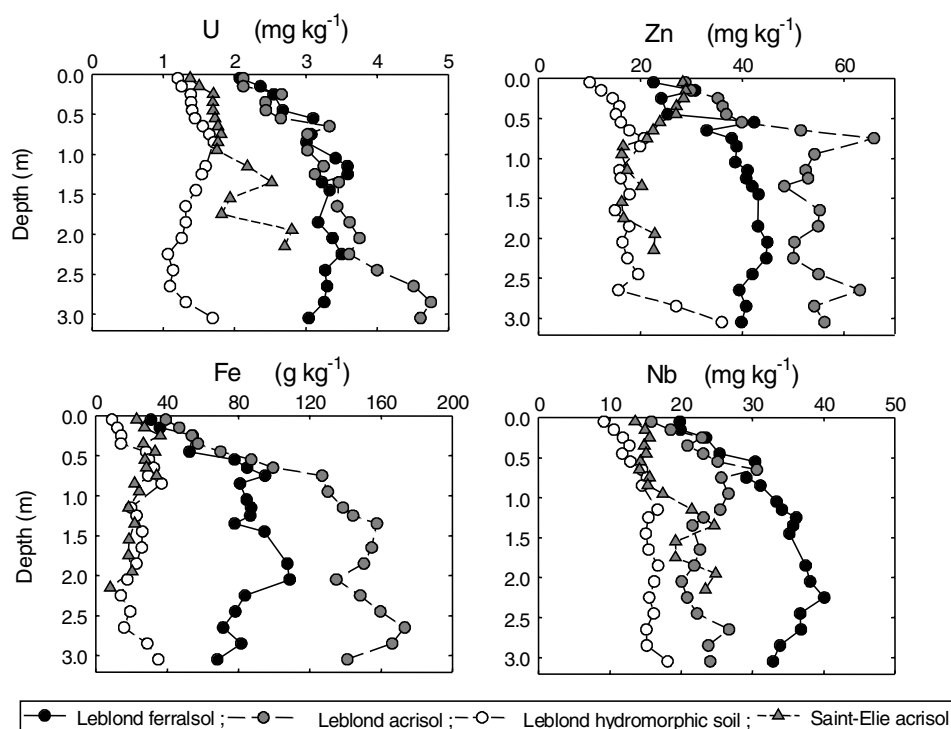


Fig. 5. Concentration profiles of U, Zn, Fe and Nb as a function of depth for the Leblond topequence ferralsol S1, Acrisol S3 and hydromorphic soil S7, and for the Saint-Elie Acrisol C2.

studied sites, parental rock samples could not be collected because soil is several tens of meters thick. The authors selected the deepest alterite samples as the reference material. The alterites of the two Acrisols S3 and C2 still contain residual muscovite, which has disappeared in the other horizons and in the other profiles. These alterites, and in particular the deepest samples, present *a priori* the lowest weathering state of all the studied soil samples. In addition, these samples can be assumed to be unaffected by atmospheric Hg contamination because of the massive structure and low macroporosity of the alterite (Grimaldi and Boulet, 1990), which strongly limits water input (Guehl, 1984).

Mercury concentrations measured in the deepest alteritic samples averaging 21 and 9.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for the 3 lowermost samples of Acrisols S3 and C2 (Table 1) are distinctly higher than Hg concentrations of 3 and 7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ measured by (Grimaldi et al., 2001) in several unaltered rocks (granites and basalts) from other parts of French Guiana. This enrichment in Hg might be explained by the removal of more mobile elements from the starting material leading to concentration of the immobile elements in the alterite.

4.2. Choice of invariant element

Even though parental rocks were not sampled for the studied sites, published geological maps were used to identify parental rocks at Leblond and Saint-Elie as a monzogranite and a rhyolite, respectively (Degay et al., 1995; Machairas, 1963). Geochemical analyses of similar Guianese shield rocks, i.e., a monzogranite from the northern French Guiana region (Milési et al., 1995) and a rhyolite from the Issineru region (Renner and Gibbs, 1992), are given in Table 1 for comparison and to support the choice of invariant elements.

When the trace element concentrations of the lowermost part of the soil in both locations are compared to the country rock, 5 elements, Th, Nb, Ta, Hf and Zr, have concentrations similar to those of the country rock, whereas all other elements are depleted. With valences between +3 and +5, these elements are characterized by high ionic potentials and are not very soluble (Kurtz et al., 2000). For the enrichment factor analysis Nb, which is often used as reference refractory element (Kurtz et al., 2000; Nesbitt and Markovics, 1997) was used.

4.3. Choice of U, Zn and Fe as proxies for Hg

Zinc and U were chosen as proxies for Hg because of their similar sorption affinity for inorganic and organic phases such as Fe–Al-(hydr)oxides, clays, humic and fulvic acids, which are the main ferrallitic soil components (Fritsch et al., 1986; Isaure, 2001; Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Kerndorff and Schnitzer, 1980; Manceau et al., 2000; McLean and Bledsoe, 1992; Schnitzer and Kerndorff, 1981). Nevertheless, a couple of key differences exist between Hg, Zn and U. For example, for the same concentration in soil water, adsorption of Hg^{2+} on goethite or ferrihydrite is much less than that of Zn^{2+} and occurs at lower pH (pH 3–4) (Collins et al., 1999; Schindler and Stumm, 1987). Zinc valence is not influenced by redox conditions, but Zn solubility increases strongly in reducing conditions (McLean and Bledsoe, 1992). Nevertheless, low Eh conditions cause the Hg valence to decrease. Hg^0 is then mobilized either as a dissolved species because it has almost no affinity for sorption (Schuster, 1991), or in a gaseous phase in the soil, where exchange with the atmosphere results (Wang et al., 2003). However, at low Eh, Hg(II) can also be strongly bound with thio-ligands in organic matter (Schuster, 1991).

Uranium is released as a hexavalent ion (UO_2^{2+}) to soil water (Liger et al., 1999; Sylwester et al., 2000), and is transported in aqueous fluids at high Eh. Its mobility is limited under reducing conditions (Ragnarsdottir and Charlet, 2000), but UO_2^{2+} ions are strongly adsorbed on Fe (hydr)oxides and on organic particulates.

Iron was also chosen as a proxy (Oliveira et al., 2001) because of its ability to trap Hg. Because of the strong affinity of Hg for Fe-(hydr)oxides, the two elements accumulate in the same manner during weathering and pedogenesis, especially under oxidizing conditions (Barrow and Cox, 1992a,b; Kim et al., 2004a,b; Tiffreau, 1996). In tropical soil, reducing, acid conditions lead to the dissolution of the clay fraction, composed of kaolinite and Fe–Al-(hydr)oxides, and this also causes Hg transfer (Carmouze et al., 2001).

4.4. Enrichment factor calculations using Nb as an invariant element

In the 3 soil profiles of the Leblond toposequence, U, Zn and Fe enrichment factors (δ_{U} , δ_{Zn} and δ_{Fe}) are almost always negative with values

down to –80% (Fig. 6), with the exception of some alterite samples where a few positive values were calculated. The enrichment factors are similar in the ferralsol S1, in the hydromorphic soil S7, and in the upper horizons of the Acrisol S3, and reach maxima in the alterite of Acrisol S3. In Saint-Elie Acrisol C2, the enrichment factors are usually higher than for the Leblond toposequence with generally positive values. In particular, Zn and Fe enrichment factors clearly increase from the bottom of the soil profile towards the surface and reach up to +120% for δ_{Zn} and +180% for δ_{Fe} in the uppermost horizons of the Saint-Elie Acrisol.

Negative δ_{U} , δ_{Zn} and δ_{Fe} values in the ferralsol, the hydromorphic soil, and the upper part of the Acrisol at Leblond clearly quantify the greater mobility of U, Zn and Fe compared to Nb during pedogenesis. When comparing the δ_{U} and δ_{Zn} data, it was observed that the two enrichment factors are similar in the ferralsol S1 and in the hydromorphic soil S7, even though these soil samples result from different pedogenic conditions and have different grain-size distributions. The similarity between the two elements is surprising because the two profiles are characterized by contrasting redox conditions that should have affected U and Zn in different ways. In contrast, the δ_{Fe} values in the hydromorphic soil, which are systematically more negative than in the ferralsol, are explained by the larger sensitivity of Fe to redox conditions. The higher values of δ_{Fe} and δ_{Zn} at shallow depths in the Saint-Elie profile could be due to reducing conditions in the alterite that led to a relative depletion in these elements in the parental material.

In all 4 soil profiles, Hg enrichment factors are much higher than the U, Zn and Fe enrichment factors (Fig. 6). The values are always positive, with the exception of the deepest samples of the hydromorphic soil. δ_{Hg} values increase systematically from depth to topsoil, and more specifically in the upper meter. At Leblond, the highest values are found in the ferralsol, followed by the Acrisol and the hydromorphic soil. At Saint-Elie, the Hg enrichment factors increase significantly near the surface, to about 17,000% in the topsoil, a value that is more than 5-fold that in Leblond upper horizons.

The comparison of Hg, U, Zn and Fe enrichment factors shows (i) systematic depletions in U, Zn and Fe relative to Nb, whereas Hg is enriched all along the soil profiles, and (ii) an extreme enrichment for Hg alone in the upper horizons, which is most evident at the Saint-Elie site. The enrichment of Hg

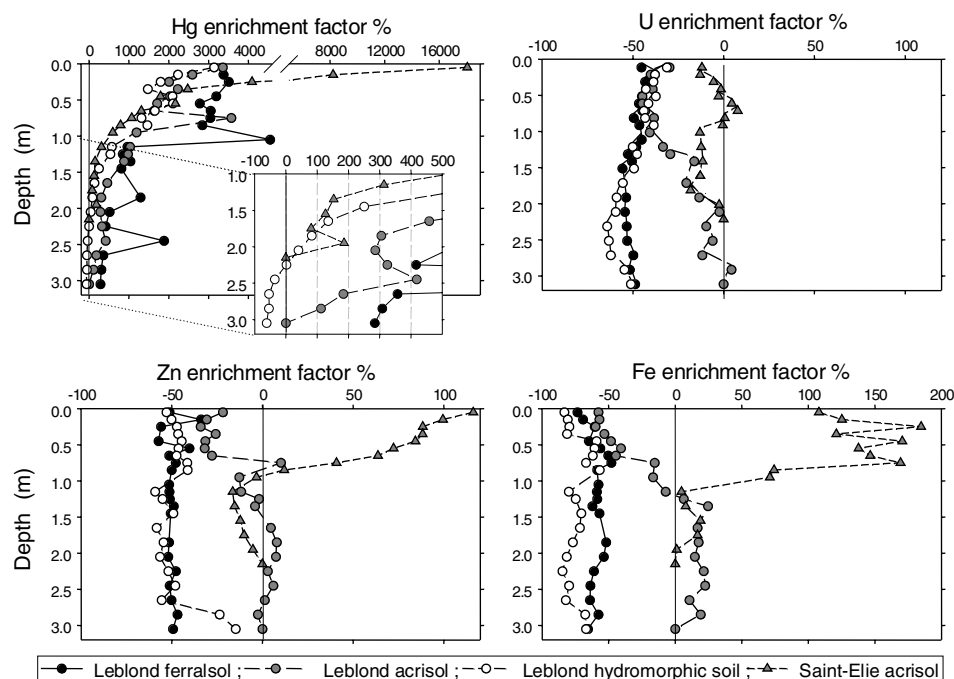


Fig. 6. Hg, U, Zn and Fe enrichment factors relative to Nb. The average of the 3 lowermost horizons of acrisols S3 and C2 are taken as a reference for all the calculations.

is related to an exogenous source, and it is particularly important in the vicinity of Au mines.

4.5. Lithogenic versus exogenic origin for Hg in the soil profiles

Concentrations of $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ calculated using U, Zn or Fe as proxies were $<30 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Fig. 7) and similar in all profiles, despite the differences in the geochemical behavior of these elements. Concentrations obtained using Nb as a proxy were slightly higher (up to $40 \mu\text{g kg}^{-1}$). Several assumptions could alter the accuracy of calculated lithogenic Hg. First, the choice of the reference material assumes that it is exempt from exogenic Hg influence. If the reference material was affected by exogenic inputs, $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ would be over-estimated. Second, choosing an element as a proxy implies that it has a behavior identical to that of Hg during weathering and pedogenesis. If Hg is more mobile than the chosen element, $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ is over-estimated. Because Nb is probably the most invariant among all these proxies, $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ calculated with Nb as reference element probably represents a maximum estimate.

Because of the calculation method, $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ profiles are similar to concentration profiles of the

elements taken as proxies. On the Leblond toposequence, $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ profiles, like those of U, Zn, Fe and Nb, show a general decrease near the topsoil that is probably due to dissolution of the clay fraction and relative accumulation of sandy quartz (Fig. 2). For the same reason, $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ is systematically higher in the ferralsol S1 and the acrisol S3 than in the hydromorphic soil S7. In the Saint-Elie acrisol, the lower concentrations are possibly related to the lower clay content of the profile or to the difference in parental material.

The amount of Hg of exogenic origin represents most of the Hg present in the upper soil samples in the 4 profiles (Fig. 8). While $[\text{Hg}]_{\text{exogenic}}$ in the first meter depth varies between 75% and 90% of the total Hg at Leblond and between 85% and 99% in Saint Elie profile, it becomes insignificant at greater depth in most profiles. Below 1.5 m depth, $[\text{Hg}]_{\text{exogenic}}$ in the hydromorphic soil profile S7 was negative (Fig. 8). Such concentrations are probably unreasonable and may result from an over-estimation of $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ in samples with low Hg concentrations ($2\text{--}10 \mu\text{g kg}^{-1}$). This over-estimation could be due to reducing conditions in the S7 hydromorphic alterite, which led to lower Hg concentrations than in the chosen reference samples (S3 alterite).

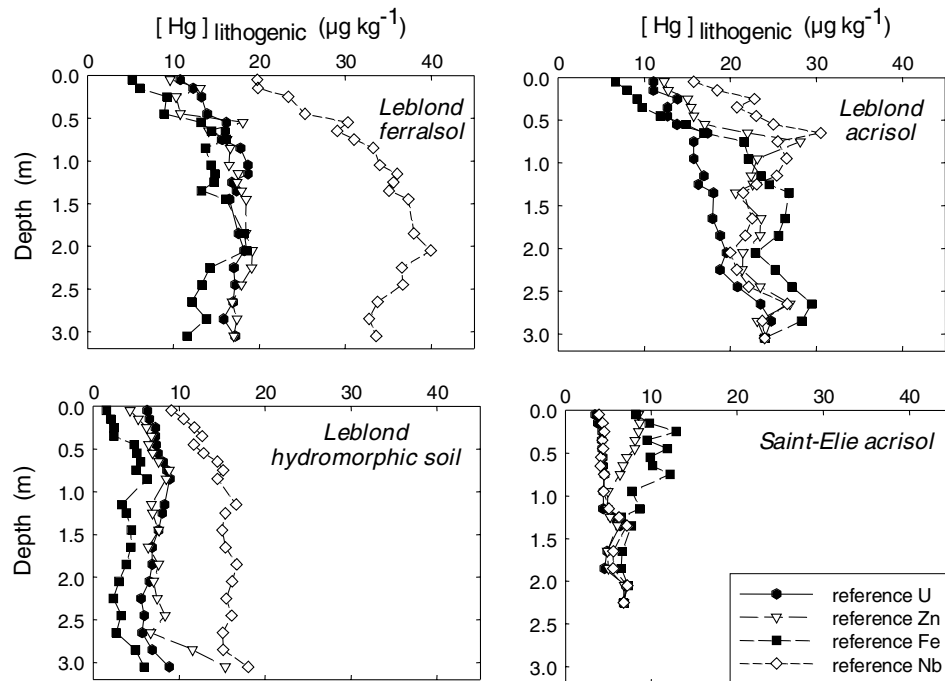


Fig. 7. Estimated concentrations of lithogenic Hg as a function of depth in the 4 profiles calculated using U, Zn, Fe and Nb as proxies.

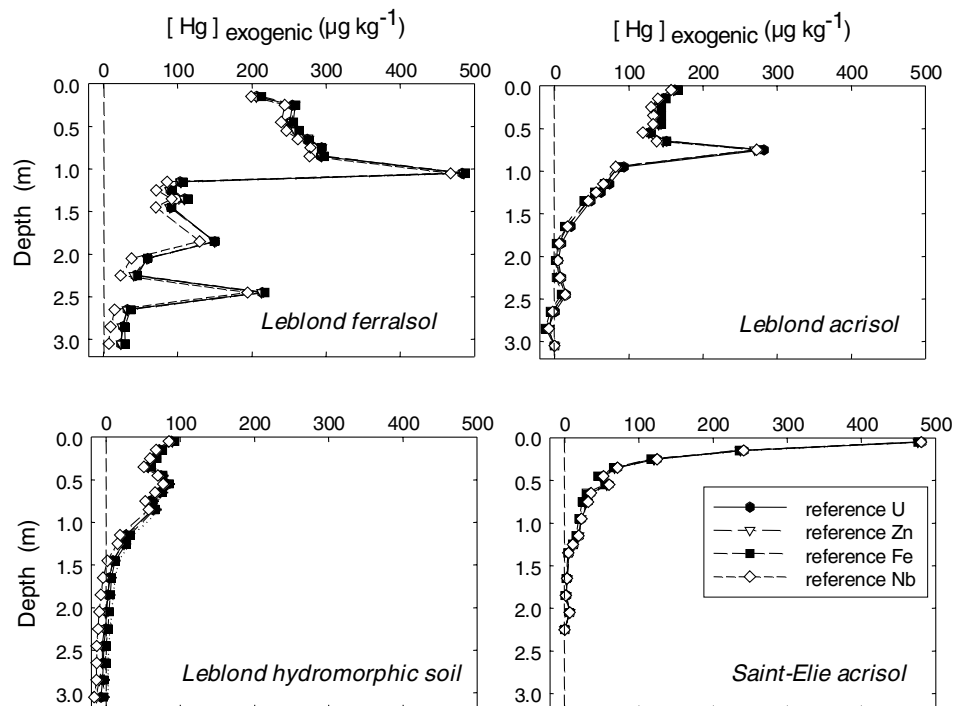


Fig. 8. Estimated concentrations of exogenic Hg as a function of depth in the 4 profiles calculated using U, Zn, Fe and Nb as proxies.

The Leblond toposequence is not directly affected by present and past mining activities and had received the same diffuse exogenic inputs in the short

or long term. Differences in $[Hg]_{\text{exogenic}}$ profiles must be attributed to (i) the ease with which exogenic inputs penetrate through the different pedological

horizons, (ii) the abundance of soil components with a high Hg adsorption capacity and (iii) the ambient redox conditions, which control Hg re-mobilization. Among the components with Hg affinity, organic matter does not explain the differences in $[\text{Hg}]_{\text{exogenic}}$ along the toposequence (Fig. 2). The Leblond ferralsol S1, the most Hg enriched soil whatever the depth, is characterized by a microaggregated structure implying significant permeability that favors rain penetration. In this profile, the clay fraction is large, about 40–50% (Fig. 2), and is made up of Fe–Al-(hydr)oxides (Tandy et al., 1990). Moreover, the high permeability maintains oxidizing conditions that limit Hg re-mobilization and contribute to the Hg accumulation. The quasi-absence of exogenic Hg in the alterite of Acrisol S3 is explained by the low permeability of this compact material, which prevents rain penetration below about 1.5 m depth. The lower near-surface $[\text{Hg}]_{\text{exogenic}}$ in this Acrisol, when compared with Ferralsol S1, could be explained by the perched groundwater that forms during the storms above the alterite and removes the clay fraction with Fe–Al-(hydr)oxides (Grimaldi et al., 2004). Finally, in the hydromorphic soil S7, the presence of permanent groundwater in rainy seasons implies reducing conditions, which facilitate the mobilization and the removal of clays, Fe-(hydr)oxides and Hg.

In near-surface samples, $[\text{Hg}]_{\text{exogenic}}$ is higher in the Saint-Elie Acrisol than in the Leblond Acrisol, in spite of lower organic C and clay concentrations, which could be explained by the proximity to Au mining. Nevertheless, the penetration of anthropogenic Hg in the Saint-Elie profile seems limited: below 1.0 m depth in the alterite, $[\text{Hg}]_{\text{exogenic}}$ becomes insignificant.

5. Conclusions

A calculation method based on the use of major and trace elements as proxies for residual Hg from rock weathering allowed quantification of lithogenic and exogenic Hg concentrations. For the studied soil of French Guiana, $[\text{Hg}]_{\text{exogenic}}$ greatly exceeds $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ in the surface samples, especially for soil located close to regions where Hg-amalgamation is used in Au mining. Away from Au mining, in regions where the conditions of parent rock and atmospheric inputs are the same, $[\text{Hg}]_{\text{lithogenic}}$ and $[\text{Hg}]_{\text{exogenic}}$ depend on edaphic conditions, which control Hg penetration, fixation and re-mobilization. Delineation of the two origins of Hg aids in

the understanding of the variability of Hg concentrations in the soil. However exogenic Hg includes various, as yet indistinguishable sources including natural atmospheric inputs over the past millions of years, atmospheric anthropogenic inputs over the last few centuries of industrial and mining activity, and more recently diffuse or point source contamination related to Hg use in Au mines.

Acknowledgements

We thank the following people for their help with the manuscript: N.T. Arndt for helpful comments and English corrections, Francine Keller (LGCA, Grenoble) for assistance during the trace-element analyses, Gilles Dutin (INRA, Rennes) for help in soil sampling, Laurent Charlet (LGIT, Grenoble) for comments on the manuscript, and John E. Gray, Mark E. Hines and two anonymous reviewers of *Applied Geochemistry* for constructive reviews. This work was supported by the program “Mercury in French Guiana” (CNRS-MATE-FEDER).

References

- Akagi, H., Malm, O., Branches, F.G.P., Kinjo, Y., Kashima, Y., Guimara, J.R.D., Oliveira, R.B., Haraguchi, K., Pfeiffer, W.C., Takizava, Y., Kato, H., 1995. Human exposure to mercury due to goldmining in the tapajos river basin, Amazon, Brazil: speciation of mercury in human hair, blood and urine. *Water Air Soil Pollut.* 80, 85–94.
- Avery, B.W., Bascomb, C.L., 1974. Soil survey laboratory methods. Technical Monograph, 6. Soil Survey of England Wales, Harpenden.
- Baeyens, W., Leermakers, H., Dedeurwaerder, H., Lansens, P., 1991. Modelization of the mercury fluxes at the air-sea interface. *Water Air Soil Pollut.* 56, 731–744.
- Barrow, N.J., Cox, V.C., 1992a. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption I: by goethite. *J. Soil Sci.* 43, 295–304.
- Barrow, N.J., Cox, V.C., 1992b. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption II: By a soil. *J. Soil Sci.* 43, 305–312.
- Boulet, R., 1978. Existence of high lateral differentiation systems in French Guiana's ferrallitic soils: a new example of an imbalanced pedological cover. *Soil Sci.* 2, 75–82 (in French).
- Boulet, R., Grugiere, J.M., Humbel, F.X., 1979. Relationships between soil organization and water dynamics of septentrional French Guiana. Agronomic consequences of an evolution controlled by a mainly tectonic disequilibrium. *Soil Sci.* 1, 3–18 (in French).
- Brimhall, G.H., Dietrich, W.E., 1987. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51, 567–587.

- Carmouze, J.P., Lucotte, M., Boudou, A., 2001. Mercury in the Amazon, Human and environmental implications, health risks. IRD Editions, Bondy (in French).
- Chadwick, O.A., Brimhall, G.H., Hendricks, D.M., 1990. From a black to a gray box: mass balance calculation interpretation of pedogenesis. *Geomorphology* 3, 369–390.
- Collins, C.R., Sherman, D.M., Ragnarsdottir, K.V., 1999. Surface complexation of Hg^{2+} on goethite: mechanism from EXAFS spectroscopy and density functional calculations. *J. Colloid Interf. Sci.* 219, 345–350.
- Deckers, J., Nachtergaele, F., Spaargaren, O., 1998. World Reference Base for Soil Resources. ACCO Publishers.
- Degay, E., Joseph, B., Nagel, J.L., Pallier, J.P., Doualance, R., 1995. Mining inventory of the department of French Guiana. 1/500000 Geological map. Mining Geol. Res. Bureau (BRGM) (in French).
- do Valle, C.M., Santana, G.P., Augusti, R., Filho, F.B.E., Winmüller, C.C., 2005. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere* 58, 779–792.
- Egal, E., Milési, J.P., Ledru, P., Cautru, J.P., Freyssinet, P., Thiéblemont, D., Vernhet, Y., 1994. Mineralogical resources and lithostructural evolution of French Guiana. 1/100 000 thematic map. Cayenne sheet. Mining Geol. Res. Bureau Rep. (BRGM) R-38019 (in French).
- Eggins, S.M., Woodhead, J.D., Kinsley, L.P.J., Mortimer, G.E., Sylvester, P., McCulloch, M.T., Hergt, J.M., Handler, M.R., 1997. A simple method for the precise determination of 40 trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardisation. *Chem. Geol.* 134, 311–326.
- Frery, N., Maury-Brachet, R., Maillot, E., Deheeger, M., Merona de, B., Boudou, A., 2001. Goldmining activities and mercury contamination of native Amerindian communities in French Guiana: key role of fish in dietary uptake. *Environ. Health Persp.* 109, 449–456.
- Fritsch, E., Bocquier, G., Boulet, R., Dosso, M., Humbel, F.X., 1986. Transforming systems of ferrallitic cover in French Guiana, structural analysis of a supergene formation and mode of representation. ORSTOM notebook, *Pedol. Ser.* 12, 361–395 (in French).
- Grimaldi, M., Boulet, M., 1990. Relationships between poral space and hydrodynamic of a pedological cover lying on top of a French Guiana basement. ORSTOM notebook, *Pedol. Ser.* 15, 263–275 (in French).
- Grimaldi, M., Gaudet, J.P., Grimaldi, C., Melieres, M.A., Spadini, L., 2001. Sources, budget and transfers in soils and sediments. In: CNRS (Ed.), *Mercury in French Guiana Research Program. Final report, part one: the region of Saint Elie and the Petit Saut reservoir*. CNRS-PEVS, 5–15 (in French).
- Grimaldi, M., Amouroux, D., Grimaldi, C., Spadini, L., Tessier, E., Dutin, G., Sarrazin, M., 2002. Mercury in French Guiana research Program. Final report, part two: the region of high Maroni and the ECEREX watershed, 2. CNRS-PEVS (in French).
- Grimaldi, C., Grimaldi, M., Millet, A., Bariac, T., Boulégue, J., 2004. Behavior of chemical solutes during a storm in a rainforested headwater catchment. *Hydrol. Proc.* 18, 93–106.
- Guehl, J.M., 1984. Water dynamic in French Guiana tropical humid forest soil. Influence of the pedological cover. *Ann. For. Sci.* 41, 195–236 (in French).
- Hacon, S., Artaxo, P., Gerab, F., Yamasoe, M.A., Campos, R.C., Conti, L.F., De Lacerda, L.D., 1995. Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon basin. *Water Air Soil Pollut.* 80, 273–283.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 90, 297–314.
- Hylander, L.D., Meili, M., 2003. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Sci. Total Environ.* 304, 13–27.
- Isaure, M.P., 2001. Zn speciation and transfer in a contaminated sediment dredging deposit: evolution along the pedological profile. Ph.D. Dissertation, University J. Fourier, Grenoble (in French).
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace Elements in Soils and Plants, third ed. Boca Raton.
- Kerndorff, H., Schnitzer, M., 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1701–1708.
- Kim, C., Rytuba, J., Brown, J.G.E., 2004a. EXAFS study of mercury (II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides I: effect of chloride and sulfate. *J. Colloid Interf. Sci.* 270, 9–20.
- Kim, C., Rytuba, J.J., Brown, J.G.E., 2004b. EXAFS study of mercury (II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides I: effect of pH. *J. Colloid Interf. Sci.* 271, 1–15.
- Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.A., 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology* 28, 683–686.
- Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.A., 2001. Accretion of asian dust to Hawaiian soils: isotopic, elemental, and mineral mass balances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1971–1983.
- Lacerda, L.D., 1997. Global mercury emissions from gold and silver mining. *Water Air Soil Pollut.* 97, 209–221.
- Lacerda, L.D., Salomons, W., 1991. Mercury in the Amazon. A chemical time bomb? Dutch ministry of housing, Physical planning and the environment, The Hague, The Netherlands.
- Liger, E., Charlet, L., Van Cappellen, P., 1999. Surface catalysis of uranium (VI) reduction by iron (II). *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2939–2955.
- Machairas, G., 1963. Gold metalogeny in French Guiana, Mining Geol. Res. Bureau (BRGM) term paper (in French).
- Malm, O., Pfeifer, W.C., Souza, C.M.M., 1991. Main pathways of mercury in the Madeira river area, Rondonia, Brazil. In: 8th International Conference Heavy Metal Environment, Edinburgh, pp. 515–518.
- Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M.L., Hargé, J.C., Musso, M., Eybert-Bérard, L., Hazeman, J.L., Chateigner, D., Lamble, G.M., 2000. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Am. J. Sci.* 300, 289–343.
- Marini, J.-C., Chauvel, C., Maury, R.C., 2005. Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contrib. Mineral. Petrol.* 149, 216–232.
- McLean, J.E., Bledsoe, B.E., 1992. Ground water issue, behavior of metals in soils, Robert S. Kerr Environment Research Laboratory, Ada, EPA/540/S-92/018, Ada, OK.
- Milési, J.P., Egal, E., Ledru, P., Vernhet, Y., Thiéblemont, D., Cocherie, A., Tegye, M., Martel-Jantin, B., Lagny, P., 1995. Mineralizations of the northern French Guiana in their geological setting. *Mining Res. Chron.* 518, 5–58 (in French).
- Molicova, H., Grimaldi, M., Bonell, M., Hubert, P., 1997. Using TOPMODEL towards identifying and modelling the hydro-

- logical patterns within a headwater humid, tropical catchment. *Hydrol. Proc.* 11, 1169–1196.
- Nesbitt, H.W., Markovics, G., 1997. Weathering of granodiorite crust, long term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1653–1670.
- Oliveira, S.M.B., Melfi, A.J., Fostier, A.H., Forti, M.C., Favaro, D.I.T., Boulet, R., 2001. Soils as an important sink for mercury in the Amazon. *Water Air Soil Pollut.* 26, 321–337.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Pirrone, N., 2001. European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995. *Atmos. Environ.* 35, 2987–2996.
- Pacyna, G.E., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.* 40, 4048–4063.
- Peretyazhko, T., Charlet, L., Grimaldi, M., 2006. Production of gaseous mercury in hydromorphic soils in the presence of ferrous iron: a laboratory study. *Eur. J. Soil Sci.* 57, 190–199.
- Pfeiffer, W.C., Lacerda, L.D., Salomon, W., Malm, O., 1993. Environmental fate of mercury from gold mining in the Brazilian Amazon. *Environ. Rev.* 1, 26–37.
- Ragnarsdottir, K.V., Charlet, L., 2000. Uranium behaviour in natural environments. In: Cotter-Howells, J.D., Campbell, L.S., Valsami-Jones, E., Batchelder, M. (Eds.), *Environmental mineralogy: microbial interactions anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. Mineralogical Society, London, pp. 45–289 (Chapter 14).
- Renner, R., Gibbs, A.K., 1992. Geochemistry and petrology of metavolcanic rocks of the early Proterozoic Mazaruni greenstone belt, northern Guyana. *Geol. Soc. (Spec. Publ.)* 33, 289–309.
- Richard, S., Arnoux, A., Cerdan, P., Reynouard, C., Horeau, V., 2000. Mercury levels of soils, sediments and fish in French Guiana, South America. *Water Air Soil Pollut.* 124, 221–244.
- Roos-Barracough, F., Givélet, N., Martinez-Cortizas, A., Goodsite, M.E., Biester, H., Sholyk, W., 2002. An analytical protocol for determination of total mercury concentration in solid peat samples. *Sci. Total Environ.* 292, 129–139.
- Roulet, M., Lucotte, M., 1995. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrallitic soil of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water, Air, Soil Pollut.* 80, 1079–1088.
- Roulet, M., Lucotte, M., Saint-Aubin, A., Tran, S., Rhéault, I., Farella, N., De Jesus Da Silva, E., Dezencourt, J., Sousa Passos, C.J., Santos Soares, G., Guimaraes, J.R.D., Melger, D., Amorim, M., 1998. The geochemistry of Hg in central amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajos River valley-, Para state, Brazil. *Sci. Total Environ.* 223, 297–313.
- Roulet, M., Lucotte, M., Farella, N., Serique, G., Coelho, H., Sousa Passos, C.J., De Jesus Da Silva, E., Scavone De Andrade, P., Mergler, D., Guimaraes, J.R.D., Amorim, M., 1999. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in amazonian ecosystems. *Water Air Soil Pollut.* 112, 297–313.
- Rowell, D.L., 1994. *Soil Science : Methods and Applications*. British Library, Harlow.
- Schindler, P.W., Stumm, W., 1987. The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In: Metcalf, R.L., Stumm, W. (Eds.), *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. Wiley-interscience, Zurich, pp. 3–107.
- Schnitzer, M., Kerndorff, H., 1981. Reactions of fulvic acid with metal ions. *Water Air Soil Pollut.* 15, 97–108.
- Schroeder, W.H., Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury – an overview. *Atmos. Environ.* 32, 809–822.
- Schuster, E., 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes- a review of the literature. *Water Air Soil Pollut.* 56, 667–680.
- Stein, E.D., Cohen, Y., Winer, A.M., 1996. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1–43.
- Sylwester, E.R., Hudson, E.A., Allen, P.G., 2000. The structure of uranium(VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2431–2438.
- Tandy, J.C., Grimaldi, M., Grimaldi, C., Tessier, D., 1990. Mineralogical and textural changes in French Guiana oxisols and their relation with microaggregation. In: Douglas, L.A. (Ed.), *Soil Micromorphology: A Basic and Applied Science*. 8th International Working Meeting of Soil Micromorphology, Developments in Soil Science. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 91–198.
- Taubira-Delannon, C., 2000. Gold in French Guiana, sparkle and tricks. Report of the ministry of overseas territories to the prime minister of France. National Assembly, Paris, France (in French).
- Tiffreau, C., 1996. Sorption of Hg(II) at the water/solid interface: experimental study and modelisation. Ph.D Dissertation, University Louis Pasteur, Strasbourg (in French).
- Wang, D., Shi, X., Wei, S., 2003. Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil. *Sci. Total Environ.* 304, 209–214.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 217–1239.

Article II: Hg speciation in tropical soil associations; Consequence of gold mining on Hg burden in French Guiana.

**Spéciation du Hg dans un système pédologique tropical ; conséquence de
l'activité aurifère sur les stocks de Hg en Guyane Française.**

Résumé

La spéciation du mercure (Hg) a été étudiée dans des profils de sols de Guyane française le long de toposéquences sous forêt primaire et comparée à des sols contaminés au Hg par un orpaillage ancien qui utilisait le Hg pour amalgamer l'or. Quatre extractions sélectives ont été effectuées sur les échantillons pour quantifier la part de Hg liée à la matière organique (NH_4OH et KOH), aux oxydes de fer amorphes (ascorbate) et aux composants non réfractaires des sols (HCl/HNO_3). Une procédure de pyrolyse a également été utilisée pour quantifier la part du Hg élémentaire présente dans les sols contaminés. La diffraction des rayons X (DRX) et la micro-fluorescence de rayons X (μFRX) ont été combinées aux extractions sélectives pour identifier les minéraux extraits et les recouvrements entre extractions. Dans les toposéquences en conditions naturelles, les concentrations de Hg ($0.01\text{-}0.49 \mu\text{g g}^{-1}$) décroissent de l'amont vers l'aval des ferralsols ($1200 \mu\text{g g}^{-1}$) aux acrisols ($490 \mu\text{g g}^{-1}$) puis aux gleysols ($220 \mu\text{g g}^{-1}$). Le Hg est associé à l'argile granulométrique ($< 2\mu\text{m}$) constituée de matière organique, d'oxydes de fer cristallins et amorphes (goethite et hématites substituées en Al) et de gibbsite, dont

l'abondance dépend des conditions géochimiques le long des toposéquences. Les corrélations entre le Hg et le soufre suggèrent une association entre le Hg et les groupements soufrés de la MO. Les gleysols sont appauvris en Hg en raison des conditions réductrices qui limitent la présence d'oxydes de fer et la minéralisation de la matière organique. Les nodules ferrugineux (fraction grossière > 2mm), principalement localisés dans les sols de versants et constitués principalement de goethite et d'hématites substituées en Al, sont identifiés comme d'importants puits de Hg (du même ordre de grandeur que la matrice du sol). Les concentrations en Hg des gleysols du bas fond orpaillé (0.09-9.22 $\mu\text{g g}^{-1}$) excèdent largement la gamme de concentration des sols naturels. La μFRX a permis d'identifier des billes de Hg élémentaire ainsi que des amalgames Au-Hg. La procédure de pyrolyse a confirmé cette forte présence de Hg élémentaire dans les sols contaminés, et les extractions sélectives ont permis d'identifier qu'une plus faible part du Hg est associée à la matière organique et aux oxydes de fer et d'aluminium de granulométrie grossière.

La combinaison des analyses physiques et chimiques a permis de quantifier la part du Hg liée aux divers constituants des sols et de mieux caractériser les phases porteuses du Hg, mais a également mis en évidence les limites de la méthode (principalement pour les sols remaniés et contaminés du flat) et les recouvrements entre les extractions.

Mots clés : Mercure, Ferralsol, Acrisol, Gleysol, anciens placers miniers, sols tropicaux.

To be submitted to Geoderma

**Hg speciation in a tropical soil association;
Consequence of gold mining on Hg burden in French Guiana.**

Stéphane GUEDRON^{a,*}, Sylvain GRANGEON^{a,*}, Bruno LANSON^a, and Michel GRIMALDI^b.

^a Environmental Geochemistry Group LGIT, Observatory of Earth and Planetary Sciences (OSUG), University of Grenoble-1/CNRS - Maison des Géosciences, 1381, rue de la Piscine - Domaine Universitaire - 38400 Saint-Martin-D'Hères France.

^b UMR137, IRD-UPMC-UP12, Biodiversité et fonctionnement du sol, IRD, 32, avenue Henri Varagnat, 93143 Bondy, France.

* Corresponding author:

Stephane GUEDRON

Environmental Geochemistry Group LGIT, Observatory of Earth and Planetary Sciences (OSUG), University of Grenoble-1/CNRS - Maison des Géosciences, 1381, rue de la Piscine - Domaine Universitaire - 38400 Saint-Martin-D'Hères France.

E-mail: stephane.guedron@obs.ujf-grenoble.fr

Tel : +33-4-7682-8018

Fax : +33-4-7682-8101

Abstract.

Mercury (Hg) speciation was investigated in French Guiana pristine soils and compared to Hg contaminated soils impacted by former (~1950's) gold-mining activities which used Hg for gold amalgamation. Four selective extractions were performed on soil samples to assess the fraction of Hg, present as Hg(II), bond to organic matter (NH₄OH and KOH), to amorphous iron oxides (ascorbate) and Hg associated to all soil components except refractory minerals (HCl/HNO₃). In addition, pyrolysis was used to quantify the content of elemental Hg in contaminated soils. X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence mapping (μXRF) were used in combination to selective extractions to assess the nature of affected component and the possible overlaps between the different extraction procedures.

In soil profiles from pristine toposequences, Hg concentrations (0.01-0.49 μg.g⁻¹) decreased with increasing depth in soil matrix. Hg concentrations decrease also from ferralsol to Acrisol and further to gleysols. In pristine soil matrix, Hg was mainly associated to the clay size fraction (< 2 μm) mainly constituted of fine organic matter (OM), amorphous and crystalline (Al-substituted goethite and hematite) Fe oxides, and gibbsite whose relative abundances vary with the geochemical conditions along the soil association. The positive correlation between Hg and sulfur suggests the association of Hg with OM sulfur-bearing functional groups. Gleysols were depleted in Hg according to reducing conditions of iron depleted horizons. In the same soil profiles, ferruginous nodules which make up most of the soil coarse fraction (> 2 mm) were identified as sinks for Hg, whose concentrations were similar to those reported in the pristine soil matrix. These nodules mainly contained Al-substituted hematite and goethite and were especially abundant upslope in ferralsols and Acrisols. Hg concentrations in gold mined gleysols

(0.09-9.22 $\mu\text{g.g}^{-1}$) largely exceeded those of pristine soils. XRF mapping allowed the identification of Au-amalgamated Hg and of elemental Hg droplets. The pyrolysis procedure confirmed the overwhelming presence of elemental Hg in contaminated soils. Further selective extractions showed the additional contribution of Hg(II) associated to OM, and to Al or Fe oxides.

The combined use of physical and chemical analyses improved the characterization of Hg carrier phases, allowing in particular the identification of possible overlaps between the different extraction procedures.

Key-words: Mercury, Tropical soils, ferralsols, gleysols, Ancient gold placers.

1. Introduction

Tropical soils are known to have accumulated atmospheric Hg over millions of years, thus inducing geochemical backgrounds higher than those reported in boreal and temperate climate soils. In addition, past and current gold mining activities, which represent the main contribution to anthropogenic emissions (Guedron et al., 2006; Lacerda, 1997; Roulet et al., 1998c), contribute to increase further the total Hg concentrations in tropical soils. Small-scale mining activities have increased significantly following the worldwide gold rush related to the gold price rise in the 1980's. For example, UNIDO (United Nations Industrial Development Organization) estimates that in 2004 10 to 15 million people were working in small-scale gold mines, releasing annually from 650 to 1000 tons of Hg (Veiga and Baker, 2004). In addition to this major atmospheric release, gold mining activities release large amounts of Hg-rich particles into hydrosystems where methylmercury production (MMHg) has been clearly identified in anoxic and suboxic areas (Benoit et al., 2003; Coquery et al., 2003). In turn, MMHg accumulation along the aquatic food chains leads to toxic effects for Amerindian populations whose diet relies mainly on fish (Barbosa et al., 2003; Frery et al., 2001; Lebel et al., 1996). To assess the environmental mobility of Hg and its availability to methylating microorganisms, it is thus crucial to determine how Hg is fixed to soil particles.

The retention capacity of tropical soil components varies significantly and the overall soil retention capacity thus depends on soil types and horizons (Charlet and Sposito, 1987; Charlet and Sposito, 1989; Fontes and Gomes, 2003). In particular, the relative proportions of soil components responsible for Hg retention (clay minerals, Fe-, Al-, and Mn-(oxyhydr)oxides, organic matter) vary with the geochemical conditions which depend on the topographic position along the soil

association (Boulet et al., 1993a; do Valle et al., 2005; Fritsch et al., 2006; Fritsch et al., 2005).

Hg has a great affinity for soil organic matter, especially for reduced sulfur groups such as thiol ligands (Khwaja et al., 2006; Schuster, 1991; Skyllberg et al., 2006; Skyllberg et al., 2000). High Hg levels have been associated also to Fe-(oxyhydr)oxides in particular, amorphous or poorly crystalline oxides are known to act as sink for metal contaminants in soils owing to their large surface area and microporous structure (Trivedi and Axe, 2001). Ferruginous nodules, due to the lateritic weathering process, also have elevated Hg contents (Brabo et al., 2003; De Oliveira et al., 2001; Roulet and Lucotte, 1995; Roulet et al., 1998b).

Solid-phase chemical speciation has been widely used on sediment samples to decipher metal distribution in contaminated systems (Beldowski and Pempkowiak, 2003; Bloom et al., 2003; Boszke et al., 2006; Rodriguez Martin-Doimeadios et al., 2000; Wallschlager et al., 1998). Most studies of Hg speciation in natural or contaminated sediments, soils and tailings used sequential extraction procedure (SEP) or Hg pyrolysis procedure, based on previous works Eagenhouse et al. (1978), Di Giulio et al. (1987), Wallschläger et al. (1998a), Biester et al. (1997) and Bloom et al. (2003). While some studies follow strictly the described SEP (Beldowski and Pempkowiak, 2007; Sanchez et al., 2005), many authors adapt it to the studied matrix. Each extraction step of the SEPs for soils and sediments is critical, as it is challenging to obtain an adequate recovery by preventing losses, contamination or change of speciation, and limiting the interferences (Leermakers et al., 2005).

In the present study, the speciation of Hg among soil components was determined in soil profiles along pristine soil toposequences and in soils contaminated with Hg by former gold mining in a French Guiana watershed. Selective

extractions were used to quantify Hg distribution between soil carrier phases, so as to minimize cumulative errors compared to SEPs. The combination of X-ray diffraction (XRD) and chemical analysis allowed the identification of the extracted phases and of possible overlaps between chosen selective extractions, hereafter referred to as cross recoveries, and to discuss the limits of the selective extraction procedure.

2. Materials and methods.

2.1. Research areas

The former gold mine flat is located in French Guiana (Fig.1) on the Combat Creek watershed (52°23'W, 4°35'N), a small catchment of ~1 km² covered by tropical rain forest. Except for two flat hilltops and for the lowland, hill slopes are steep (between 15 and 30%). The climate is the tropical humid with an annual average rainfall of ~4000 mm (Barret, 2004).

The Combat Creek watershed is located on the 'Amina series' of the Guiana Proterozoic shield consisting primarily of darkschist and thin sandstones (Milési et al., 1995). Large gravel deposits from ancient rivers contain large amounts of gold, resulting from the weathering of auriferous quartz veins from the Proterozoic shield.

Soil distribution within the Combat Creek watershed is typical of French Guyana and is related to position along the slopes (Boulet et al., 1979a; Grimaldi et al., 2001b; Guedron et al., 2006). Ferralsols dominate upslope (Deckers et al., 1998). Ferralsols present a high clay (< 2 µm) content and a micro-aggregated structure extending over 1 m depth and allowing a good vertical water drainage (Guehl, 1984). Ferruginous nodules are present throughout the entire ferralsol profiles. Halfway

down the slopes, ferralsol steadily evolves to Acrisol, an alteritic massive horizon with a high content of fine silts being present at shallow depth (< 1 m). During rainfalls, a perched aquifer forms on the slope above the massive alteritic horizon. Later, the aquifer is evacuated laterally, exporting preferentially clay-size particles and dissolution products (Grimaldi et al., 2004; Mollicova et al., 1997). Downslope, the soils become hydromorphic, with dominant sands. A permanent aquifer is present and slowly drained by the river, imposing reducing conditions. Whatever the soil type, field observations have shown that quartz, kaolinite, and Fe-Al-(oxyhydr)oxides dominate mineralogy, quartz being the sole remnant from the primary rock-forming minerals. In the massive alteritic horizon, a few muscovite crystals were also observed. Soil pHs ranged from 4.2 to 4.9. The upper part of the studied watershed (ferralsols and Acrisols) was considered to be pristine based on the preserved soil structure and texture.

In the lowland, ancient 'Long Tom' sluices and gold-bearing gravel heaps attest of former gold mining activities dated from the early 1950's and involving the removal of fine light particles with water so as to concentrate heavier gold-rich particles. Soils are thus strongly disorganized, and neither original structure nor texture are preserved. Present day soil granulometry reflects the former activity as gravels, sands and silts are dominant, while the clay-size fraction is almost absent. Hg droplets were also observed in these gold-mined gleysols during a prospective "panning". These soils can be described as disorganized gleysols according to their present geochemical characteristics.

2.2. Sampling collection and analysis

2.2.1 Soil collection

Three toposequences were sampled in the pristine part of the watershed, (i) the first in the upper part of the basin, (ii) the second on the west (mountain) side and (iii) the third next to the outlet of the basin (Fig. 1). The toposequences II and III reached the gold-mined flats (profiles II-0 and III-0).

Thirteen profiles were collected in the former gold-mined flat of the gleysol-dominated basin. SL0 to SL9 profiles were mesh-sampled over a restricted 250 m² area in the flat zone (Fig. 1). G5 profile was sampled on a gravel heap. Soil profiles were sampled systematically every 10 or 20 cm, down to 1-2 m depth, using an auger and collected in sterile polyethylene bags.

2.2.2 Soil conditioning, granulometry and chemical analysis

Granulometry was determined with standard gravimetry and sieving procedures (Avery and Bascomb, 1974; Rowell, 1994). Identification of the various fractions was performed according to the Udden-Wentworth classification scheme (Wentworth, 1922), and “gravel”, “sand”, “silt” and “clay” thus refer to particle diameters (x) of $x > 2$ mm, $2 \text{ mm} < x < 50 \text{ }\mu\text{m}$, $50 \text{ }\mu\text{m} < x < 2 \text{ }\mu\text{m}$ and $x < 2 \text{ }\mu\text{m}$, respectively. Total soil organic carbon ([C]), sulfur ([S]), and nitrogen concentrations ([N]) were determined by dry combustion of soil sample aliquots crushed and sieved to 63 μm , using a Fisons 1500CHNS auto-analyzer.

Soil samples aliquots for Hg analysis, selective extractions and XRD analysis were freeze-dried, sieved, and the < 2 mm size fraction was crushed to reduce grain size to $< 63 \text{ }\mu\text{m}$. Ferruginous nodules were crushed also to $< 63 \text{ }\mu\text{m}$ and subsequently freeze-dried. Total Hg concentrations ([HgT]) were determined by

atomic absorption spectrophotometry after dry mineralization and gold amalgamation with an automatic mercury analyzer (Altec, Model AMA 254). All analyses were duplicated. The relative error was routinely $\pm 5\%$ and always $< 10\%$ (Roos-Barracough et al., 2002). Detection limit (defined as three times the standard deviation (SD) of the blank) is $0.005 \mu\text{g g}^{-1}$. Concentrations obtained for repeated analyses of certified reference materials (CRMs) never exceeded the published range of concentration ($0.09 \pm 0.012 \mu\text{g g}^{-1}$ and $0.091 \pm 0.008 \mu\text{g g}^{-1}$ for standards CRM 7002, and MESS-3, respectively). Total dissolved Hg concentration ($(\text{HgT})_{\text{D}}$) were analyzed by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS) after conversion of all mercury species to Hg^0 (Bloom and Fitzgerald, 1988), using a Tekran[®] (Model 2500). Additional information on the method is given elsewhere (Bloom and Fitzgerald, 1988). $(\text{HgT})_{\text{D}}$ concentrations obtained for repeated analyses of CRM never exceeded the published range of concentration ($12.6 \pm 1.1 \text{ ng L}^{-1}$ for standard ORMS-3). The detection limit was of 0.05 ng L^{-1} .

Dissolved Fe and Al were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) using a Perkin-Elmer optima 3300DV. Calibration was performed with using standard solutions for Fe and Al (Fluka[®] 44903 for Fe and Fluka[®] 06155 for Al). Relative analytical errors were estimated for each sample from triplicates and were lower than $\pm 10\%$.

2.3. Selective extraction procedure for Hg and major element analysis

2.3.1 Sample selection

Along soil profiles, samples were arbitrarily selected on the basis of variables characteristic for textural and/or structural pedological poles or transitions such as granulometry (e.g., fine silt increase in the Acrisol alteritic transition), C and/or Hg contents for selective extractions. In pristine soils, the selection criteria were extreme contents of C, Hg, clay-size fraction, and fine-silt fraction. In contaminated gleysols from the gold-mined flat, the selection relied mainly on the abundance of the clay-size and sand-size fractions, as well as on C and Hg concentrations.

In addition to selected samples, selective extractions were performed for quality assurance/quality controls (QA/QC) on 2 CRMs, namely a light sandy soil CRM 7002 (Czech Metrological Institute) and a marine sediment MESS-3 (National Research Council of Canada - Ottawa) and on 2 natural samples. The latter samples [Acrisol I-1 (0-10 cm), and contaminated gleysol SL6 (30-50 cm)] were chosen as being representative of the pristine and contaminated parts, respectively, of the watershed. On all samples [HgT] was measured on both the supernatant and the solid residue to assess extraction recovery. In addition, XRD data was collected systematically on solid residues to identify dissolved mineral species.

2.3.2 Selective extraction materials and procedure

Four chemical extractions were selected to selectively extract the main Hg carrier phases reported in the literature for tropical soils: organic matter, amorphous Fe oxides, and crystalline Fe/Al oxides.

For a given sample, selective extractions were performed on separate aliquots (~ 40 mg). All solutions were prepared from reagent grade chemicals. All analytical procedures were conducted using ultra clean sample handling to avoid contamination of low-level sample extracts, of the lab, and a cross-contamination of high-level

samples (Cossa and Gobeil, 2000). Selective extractions were performed in 8 ml Teflon[®] vessels at a 1:100 solid-to-liquid ratio (Bloom et al., 2003). At the end of the extraction time, samples were centrifuged to 3000 rpm for 20 min. The solid residue was rinsed 3 times with 4 mL MilliQ[®] water to obtain a final volume of 16 mL, which was subsequently freeze-dried before Hg analysis. The supernatant was analyzed for major elements. Hg concentration extracted by a given extraction was calculated as:

$$[\text{Hg}]_{\text{extracted}} (\text{ng g}^{-1}) = ([\text{HgT}] \times M_{\text{sample}} - M_{\text{Hg in residue}}) / M_{\text{sample}} \quad (1)$$

where M_{sample} is the mass of the aliquot used (in g) and $M_{\text{Hg in residue}}$ the mass of Hg measured in the residue (in ng).

To extract Hg bond to fulvic and humic compounds, a sample aliquot was left in contact with 4ml of NH_4OH (1M) for 1h (Giulio and Ryan, 1987; Rodriguez Martin-Doimeadios et al., 2000; Veiga and Baker, 2004). Another extraction focused organo-chelated Hg was performed for 18h after addition of 4ml KOH (1M) to a sample aliquot (Bloom et al., 2003). Extraction of Hg bond to amorphous Fe(III) oxide minerals and ferrihydrite was performed by adding 4ml of ascorbate to a sample aliquot and allowing it to react at room temperature for 24h (Kostka and Luther III, 1994). Finally, extraction of Hg associated to all soil components except refractory minerals (i.e., silicates, primary minerals) was determined after the digestion of soil sample aliquot in 4 ml of HCl/HNO_3 suprapur solution (1/9 v/v ratio) for 10h at 70°C (Bloom et al., 2003; Coquery et al., 1997). All species associated to a specific extractant were named as followed: $(i)_j$ where i is the element and the subscribe j describes the extractant (i.e., $(i)_{\text{NH}_4\text{OH}}$ for NH_4OH , $(i)_{\text{KOH}}$ for KOH , $(i)_{\text{Asco}}$ for ascorbate and $(i)_{\text{HCl/HNO}_3}$ for HCl/HNO_3) and square brackets $[i]_j$ were used for calculated concentrations (1). The concentration of Hg related to crystalline and refractory minerals (RC) was calculated as the difference between $[\text{HgT}]$ and ascorbate plus NH_4OH extractions:

$$[\text{Hg}]_{\text{RC}} (\text{ng g}^{-1}) = ([\text{HgT}] \times M_{\text{sample}} - M_{\text{Hg Asco}} - M_{\text{Hg NH}_4\text{OH}}) / M_{\text{sample}} \quad (2)$$

This should be equivalent to a complete HF/HCl/HNO₃ extraction. Similar calculations were made with Fe and Al ([i]_{Cryst}) considering concentrations obtained after HCl/HNO₃ extraction as total concentration related to amorphous and crystalline Fe and Al oxides but not to refractory minerals (which should be extracted by HF/HCl/HNO₃ extraction). Thus, [i]_{Cryst} was calculated as the difference between HCl/HNO₃ and ascorbate extraction :

$$[i]_{\text{Cryst}} (\text{mg g}^{-1}) = ([i]_{\text{HCl/HNO}_3} \times M_{j \text{ HCl/HNO}_3} - [i]_{\text{Asco}} \times M_{j \text{ Asco}}) / M_{\text{sample}} \quad (3)$$

The extent of Al-for-Fe substitution in crystalline Fe-oxides was assessed by the empirical formula:

$$\text{Mol. Al\%} = 100 \times (\text{mol}[\text{Al}]_{\text{HCl/HNO}_3} - \text{mol}[\text{Al}]_{\text{Asco}}) / [(\text{mol}[\text{Fe}]_{\text{HCl/HNO}_3} - \text{mol}[\text{Fe}]_{\text{Asco}}) / (\text{mol}[\text{Al}]_{\text{HCl/HNO}_3} - \text{mol}[\text{Al}]_{\text{Asco}})] \quad (4)$$

A complementary pyrolysis procedure was used to assess the amount of Hg⁰ present in these soils (Biester, 1994; Biester and Scholz, 1997) after heating a ~1g sample aliquot for 48 hours at 180°C in a porcelain crucible. The content of Hg⁰ was determined from the concentrations in the raw and treated samples.

2.4. Physical methods

2.4.1 X-ray Diffraction

XRD was used for two distinct purposes. It was first used on selected samples [Nodules I-2 (10-20 cm), I-1 (30-40 cm) and I-1 (180-200 cm)] for routine mineralogical identification. It was also used to assess the target minerals of the

various selective extractions on CRM 7002, and MESS-3 standards, as well as on samples I-1 (0-10 cm) and SL6 (30-50 cm). For this purpose, XRD patterns were collected on solid residues of the different extractions, and compared to those obtained on the untreated samples.

XRD patterns were recorded on randomly oriented powders using a Bruker D5000 powder diffractometer equipped with a Baltic Instruments Sol-X Si(Li) solid-state detector and $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ radiations. Intensities were recorded from 5 to $80^\circ 2\theta$, using $0.04^\circ 2\theta$ steps, and 40 s counting times per step. Measurements were duplicated on the CRM 7002 set of samples to ensure sampling homogeneity and selective extraction reproducibility (data not shown).

Mineralogical identification and unit-cell refinement

Basic data processing operations (e.g. background removal, diffractogram normalization) and mineralogical identification, based on peak positions and relative intensities, were performed using the Bruker Diffrac^{plus} EVA software and the ICDD database.

Relative intensity of X-ray diffraction lines varies from raw and treated samples as a result of specific mineral dissolutions (e.g. iron oxides). To overcome the intensity variations that can be due for example to sample amount, all XRD patterns were normalized to a selected quartz peak as quartz was present in all samples and not dissolved by the reagents used. The peak used for normalization was selected on a case-to-case basis so that (i) there is no peak overlap with other minerals and (ii) that its intensity was statistically meaningful. For iron oxides (hematite and goethite) present in Al-rich environments, experimental peak positions may differ significantly

from those of the ICDD database. In such case, unit-cell parameters of iron oxides were refined with the U-Fit program (Evain, 1992).

2.4.2 Micro X-ray fluorescence mapping and elemental analysis.

SL6 (30-50 cm) sample was freeze-dried, sieved to 300 μm and used for elemental mapping focused on Hg, Au, Al, Cl, Fe, Cr, Si, Ti, Mn, Ni, Ca and K X-ray fluorescence yields (XRF) were measured with an Eagle III μ -XRF spectrometer (Röntgenanalytik Messtechnik GmbH) equipped with a Rh anode and a 40 μm poly-capillary. XRF was measured for 300 s per point over a $1.28 \times 1.00 \text{ mm}^2$ surface area. The spectrometer was operated under vacuum at 25 kV and 500 μA so as to maximize the fluorescence yield at the Hg L_α edge (9.99 keV) while keeping a statistically significant signal on light elements (down to Al K_α radiation - 1.49 keV). Further details on the method are given elsewhere (Doering et al., 2004).

2.5 Statistical treatment.

Since geochemical data were not normally distributed, the following parameters are reported: mean, standard error of the mean (SEM), median, 25th and 75th percentiles (25th perc. and 75th perc., respectively) and the number of observations (N) (Webster, 2001). In addition, non parametric Mann-Whitney rank sum test (U test) and Kruskal-Wallis one way analysis of variance on ranks (H test) were used to compare two or more than two data sets, respectively. Pearson correlations were applied to compare multiple data set pairs. Correlation coefficient (CC), P value (P) and number of samples in the set (N) are reported. Statistical analysis was performed with Sigmastat[®].

3. Results

3.1 Blanks and CRMs

3.1.1 Mineralogy (QA/QC)

XRD patterns obtained on treated CRM samples indicate that highly soluble minerals (halite) were dissolved by all reagents. In addition, NH_4OH dissolved chlorite and a slight intensity decrease was observed for muscovite and hornblende, whereas KOH only dissolved clinocllore. Except for halite, the effect of ascorbate was not significant. For the most part, minerals identified by XRD were thus affected only by HCl/HNO_3 : clinocllore, calcite and dolomite were totally dissolved, and an intensity decrease was observed for hornblende, anatase and, to a lesser extent, for kaolinite.

3.1.2 Extraction recoveries (QA/QC)

For NH_4OH , KOH and HCl/HNO_3 extractions, summation of M_{Hg} in both supernatant and solid residue led to total Hg concentration consistent with those of CRM 7002, MESS-3 and I-1 (10-20cm) sample with < 10% standard deviation (Electronic Tab. 1e). Hg recovery was lower with ascorbate extraction, possibly due to the loss of Hg^0 in the supernatant following Hg^{II} reduction. When measured as a function of time, [Hg] in supernatant steadily decreased at the end of the extraction time.

Pyrolysis (180°C) of marine sediment MESS-3 have shown no significant desorption of Hg, while almost 70% of total Hg desorbed from light sandy soil CRM 7002 under the same conditions.

3.2. Pristine soils

3.2.1 Granulometry, chemistry and mineralogy

In the pristine area, the relative proportion of the clay size fraction ($< 2 \mu\text{m}$) decreased from ~90% in ferralsol to $< 30\%$ in acrisols and gleysols (Fig. 2). Ferruginous nodules made up most of the abundant $> 2 \text{ mm}$ fractions in ferralsols and acrisols, whereas for gleysols vegetal debris prevailed in this size fraction. Total C and S contents in superficial horizons decreased from ferralsol and acrisol to gleysols while the C/N ratios were similar for all soils, thus indicating an homogeneous mineralization of organic matter (OM) in the $< 2 \text{ mm}$ fraction (Bravard and Righi, 1991).

Minerals extracted by HCl/HNO₃ in sample I-1 (0-10cm) were identified as Al-substituted iron oxides (goethite and hematite), gibbsite and calcite (Fig. 3). Intensity decreased also for kaolinite, rutile and anatase most likely as a result of partial dissolution. Quartz, muscovite, kaolinite, rutile and anatase were still present after HCl/HNO₃ extraction.

For HCl/HNO₃ and ascorbate extractions, Fe and Al concentrations were correlated to the content of the clay size fraction (Tab. 1) showing that crystalline and amorphous Fe and Al oxides were dominantly in this fine fraction. Large [Al] and [Fe] were measured in supernatants following KOH, ascorbate and NH₄OH extractions. However, XRD confirmed that no crystalline Fe or Al oxides were dissolved by

NH₄OH, thus indicating the dissolution of amorphous or defective Fe and/or Al minerals. In addition, goethite and gibbsite were partially dissolved by ascorbate and KOH, respectively, (Fig. 3) as indicated by the ~10-20% intensity decrease of their characteristic XRD lines after the chemical extractions (Fig. 3). For all pristine soil samples, partial dissolution of these well-crystallized species is supported by the higher [Al] and [Fe] measured in KOH (median = 52.6 and 12.1% of [Al]_{HCl/HNO₃} and [Fe]_{HCl/HNO₃}) and ascorbate (median = 24.7 and 21.7% of [Al]_{HCl/HNO₃} and [Fe]_{HCl/HNO₃}) extracts compared to NH₄OH extracts (median=9.1 and 3.6% of [Al]_{HCl/HNO₃} and [Fe]_{HCl/HNO₃}; *U* test, *P* < 0.001). Compared to NH₄OH extraction, KOH and ascorbate extractions also increased dissolution of amorphous material as shown by the positive correlation between [Fe]_{KOH} and [Fe]_{Asco} and between [Al]_{KOH} and [Al]_{Asco}.

[Fe]_{HCl/HNO₃}, [Al]_{HCl/HNO₃}, [Fe]_{Asco} and [Al]_{Asco} decreased steadily along the slope from ferralsol to gleysols (Fig. 4), [Fe]_{Asco} and [Al]_{Asco} being commonly lower than [Fe]_{Cryst} and [Al]_{Cryst}. In ferralsols and acrisols, amorphous Fe and Al oxides were most abundant in the A horizon and in the top 50 cm of the B horizon, where weathering was most intense and granulometry dominated by clay. In the C horizon, the relative proportion of amorphous oxides decreased while well crystalline oxides and residual primary minerals became predominant, more especially in the fine silt size fraction. Al-for-Fe substitutions were identified in goethite (33 Al mol%) and hematite (10 Al mol%) using XRD and confirmed by the positive correlations between [Fe]_{cryst} and [Al]_{cryst} in B and C horizons (Fig. 4 - CC = 0.76; *P* < 0.01). Similar correlation was observed between [Fe]_{Asco} and [Al]_{Asco} (CC = 0.98; *P* < 0.01) for the entire profiles of pristine soils. The average Al-for-Fe substitution assessed with Equation (4) (54.0 ±20.2 mol%) exceeded the 33 mol% limit for Al substitutions in goethite (Schulze, 1984a), and was supposed to result from the increased dissolution

of Al oxides and allophanic phases during HCl/HNO₃ extraction compared to Ascorbate extraction.

3.2.2 Hg in pristine soils

[HgT] measured in pristine soils (0.01-0.49 µg.g⁻¹ - Fig. 2) were consistent with those recently reported for French Guiana soils (0.09-0.50 µg.g⁻¹) (Grimaldi et al., 2001a; Guedron et al., 2006; Richard et al., 2000), the highest concentrations being found in ferralsols. [HgT] decreased along the slope in acrisol and in gleysols (Fig. 2).

[HgT] were positively correlated with [Hg] extracted by all four reagents (i.e., HCl/HNO₃, KOH, NH₄OH and ascorbate) (Tab. 1). In turn, [Hg] extracted by the four reagents were positively correlated to the content of the clay-size fraction, [S] and [C]. The clay-size fraction, which is composed of OM (S-groups) and Fe and Al minerals, thus represents the main reservoir for Hg (Tab. 1).

In general, [Hg] extracted by all four reagents decreased with depth and from ferralsols to gleysols. However, Figure 5 shows that Hg extraction yields can be separated in two sets: (i) ferralsols and superficial acrisols and (ii) deep acrisol alteritic (C) horizons and gleysols. In both cases, NH₄OH extraction yields were significantly larger than ascorbate ones but followed the same trend. (Hg)_{NH₄OH} and (Hg)_{Asco} extraction yields were highest in superficial horizons of both ferralsols and acrisols and steadily decreased with depth. Only upstream profiles I-1 and I-2 kept (Hg)_{NH₄OH} and (Hg)_{Asco} extraction yields constant with increasing depth. In gleysols and deep alteritic horizons of acrisols, both (Hg)_{NH₄OH} and (Hg)_{Asco} decreased rapidly with depth. On the contrary, (Hg)_{RC} extraction yields increased strongly with increasing depth in gleysols and deep alteritic horizon of acrisols. (Hg)_{RC} decreased

with increasing depth in the B horizons of ferralsols and acrisols, then increasing steadily in the ferralsol C horizons. $(\text{Hg})_{\text{KOH}}$ extraction yields were highly variable with highest values in ferralsol and acrisol B horizons. In pristine gleysol (profile II-1), $(\text{Hg})_{\text{KOH}}$ extraction yields increased with increasing depth over the first 50 cm, then decreasing in the C horizon.

3.3 Ferruginous nodules in pristine soils

3.3.1 Chemistry and mineralogy

Ferruginous nodules (> 2 mm) were abundant (mean \pm RSD; $45.8 \pm 28.6\%$), especially in superficial horizons of the pristine toposequences, their relative abundance decreasing from ferralsol to gleysols. Nodules from samples I-2 (10-20 cm), I-1 (30-40 cm) and I-1 (180-200 cm) contained quartz, Al-substituted hematite, Al-substituted goethite, gibbsite, and kaolinite. Figure 6 shows the steady increase of muscovite (Mu), paragonite (Pa), gibbsite (Gb) and rutile (Ru) content from surface (sample I-2, 10-20 cm) to depth (sample I-1, 180-200 cm). This mineralogical evolution is consistent with chemical data as $[\text{Fe}]_{\text{HCl/HNO}_3}$ and $[\text{Al}]_{\text{HCl/HNO}_3}$ steadily decreased with increasing depth.

Position of the iron oxide peaks (goethite and hematite) shifted to lower angular values with increasing depth (Fig. 6, inset), thus indicating the lengthening of unit-cell parameters, and the decreasing extent of Al-for-Fe substitution (Shannon, 1976) from the surface downwards. The extent of this substitution was assessed for the two Fe oxides using refined unit-cell parameters and empirical relations (Schulze, 1984b; Stanjek and Schwertmann, 1992b). Al substitutions in hematite decreased

from the surface (17 mol%) to deep alteritic horizons (10 mol%) and were almost constant (~20 mol%) over the entire profile for goethite. Uncertainty on lattice parameters (and therefore on Al quantification) was low for hematite owing to the well-defined diffraction maxima and higher for goethite. Few isolated diffraction peaks were indeed available for the refinement and peak positions were imprecise both because of the low goethite content and of line broadening related to low crystallinity.

The intensity of hematite diffraction lines increased with decreasing depth. The higher proportion of hematite in surface samples is consistent with its occurrence as the final alteration product of iron-rich phases (Schwertmann and Latham, 1986), hematite being the thermodynamically most stable form of iron oxides. Amorphous oxides were present as minor constituents since Al and Fe extracted by ascorbate and NH_4OH never exceed 7% of their HCl/HNO_3 counterparts (Electronic Fig. 1). As in pristine soils, KOH extraction likely induced the partial dissolution of gibbsite because $[\text{Al}]_{\text{KOH}}$ was large (median=51.5% of $[\text{Al}]_{\text{HCl}/\text{HNO}_3}$).

3.3.2 Hg in ferruginous nodules of pristine soils

For surface horizons, $[\text{HgT}]$ were much lower in nodules than in the soil matrix. $[\text{HgT}]$ increased with increasing depth, similar values being obtained for nodules and soil matrix in acrisol I-1. $[\text{HgT}]$ were even larger in nodules than in soil matrix for ferralsol I-2 samples below 50 cm depth (Electronic Fig. 1e).

$[\text{HgT}]$ was positively correlated with $[\text{Hg}]_{\text{HCl}/\text{HNO}_3}$ and $[\text{Hg}]_{\text{KOH}}$ ($P < 0.05$) and with $[\text{Fe}]_{\text{HCl}/\text{HNO}_3}$ and $[\text{Al}]_{\text{HCl}/\text{HNO}_3}$ ($P < 0.05$). $(\text{Hg})_{\text{HCl}/\text{HNO}_3}$ extraction yields were larger in ferralsol nodules from deep horizons compared to surface ones. Conversely, in acrisols they were larger in surface horizons than in deeper ones. For all nodules

these yields were about 80%. $(\text{Hg})_{\text{Asco}}$ and $(\text{Hg})_{\text{NH}_4\text{OH}}$ extraction yields rarely exceeded 10% and rapidly decreased with increasing depth in acrisol and ferralsol. $(\text{Hg})_{\text{KOH}}$ ($44.8 \pm 30.2\%$) extractions yields were systematically larger than the sum $(\text{Hg})_{\text{Asco}} + (\text{Hg})_{\text{NH}_4\text{OH}}$, and progressively decreased downwards in I-1 and I-2 profiles.

3.4 Contaminated gold-mined soils

3.4.1 Granulometry, mineralogy and chemistry

In the gold-mined flat, contaminated gleysols contained a large proportion of > 2 mm coarse fractions (mainly quartz gravels and stones, mean $\pm\text{RSD} = 42.7 \pm 24.6\%$) and the < 2 mm fraction was dominated by sands in contrast with pristine soils (Fig. 2b). Total organic C largely exceeded the concentrations determined in pristine soils and elevated C/N ratios (Fig 2e) were characteristic of slightly mineralized OM. Leaves and wood debris were visible in the litter.

Minerals present in sample SL6 after HCl/HNO_3 extraction were quartz, kaolinite, muscovite, diaspore, rutile and microcline. Gibbsite was for the most part dissolved by HCl/HNO_3 , which also possibly induce the partial dissolution of kaolinite. The absence of Fe oxides is consistent with the low $[\text{Fe}]_{\text{HCl}/\text{HNO}_3}$ values (0.35 mg.g^{-1}). Ascorbate, NH_4OH and KOH extractions did not induce any significant mineral dissolution.

Amorphous and crystalline Fe and Al oxides were scarce in contaminated soils as shown by the lower Al and Fe concentrations extracted by any reagent compared to pristine soils. For all soil profiles, $[\text{Al}]_{\text{HCl}/\text{HNO}_3}$ and $[\text{Fe}]_{\text{HCl}/\text{HNO}_3}$ were maximum in surface horizons, and sharply decreased to 5 mg.g^{-1} at ~ 40 cm depth, except for II-0, SL0 and G5 profiles.

Like pristine soils, partial gibbsite dissolution by KOH was evidenced by chemistry data as $[Al]_{KOH}$ (median = 76.3% of $[Al]_{HCl/HNO_3}$) were larger than $[Al]_{Asco}$ (median = 55.7% of $[Al]_{HCl/HNO_3}$) and $[Al]_{NH_4OH}$ (median = 28.5% of $[Al]_{HCl/HNO_3}$) (*U* test, $P < 0.05$). Fe oxides were also more attacked by ascorbate ($[Fe]_{Asco}$ median = 31.1% of $[Fe]_{HCl/HNO_3}$) than by $[Fe]_{KOH}$ (median = 17.3% of $[Fe]_{HCl/HNO_3}$) and $[Fe]_{NH_4OH}$ (median = 14.8% of $[Fe]_{HCl/HNO_3}$).

3.3.2 Hg in contaminated gold mined soils

$[HgT]$ values measured in gleysols from the gold-mined flat (up to $\sim 10 \mu g \cdot g^{-1}$ in SL6 profile) were up to 5 times higher than those determined in gleysols from the pristine area (Fig. 2b). Although extremely variable, even over very short distances, these values were consistent with those determined in Hg-contaminated soils from different gold-mining regions (Lechler et al., 1997; Lechler et al., 2000; Richard et al., 2000; Sladek and Gustin, 2003), and positively correlated with $[Hg]$ extracted by all four reagents (Tab. 2a and 2b). Contrarily to the pristine area, where gleysols were the pole of lowest $[HgT]$, the only significant correlation of $[HgT]$ with other soil parameters was observed with the sand-size fraction ($P < 0.05$).

μ -XRF map (Fig.7) shows that Hg was not homogeneously distributed in sample SL6 (30-50cm). Indeed, Hg is essentially present as “hot-spots” 30 to 100 μm in diameter. In these “hot-spots”, Hg concentration is not correlated with any other element (data not shown), except for a covariation with Au (Fig. 7). These spots are thus likely Hg^0 droplets, with possible amalgamation to Au. Consistently, pyrolysis measurements have shown that almost 60% of total Hg was desorbed at 180 °C. However, lower percentages of desorbed Hg were determined for SL8 and SL7 samples, thus suggesting that Hg^0 was not systematically the overwhelming Hg form

over the whole former gold-mined flat (Fig. 8). Consistently, selective extractions have shown that Hg was partially associated to OM and amorphous oxides for some samples as shown by the NH_4OH and ascorbate extraction yields. Such associations remained however minor as $(\text{Hg})_{\text{NH}_4\text{OH}}$ (median = 28.4%) and $(\text{Hg})_{\text{Asco}}$ (median = 14.7%) extraction yields seldom exceeded 50 and 30%, respectively (Fig. 7). Relative proportion of Hg associated to refractory minerals is negligible as $(\text{Hg})_{\text{HCl/HNO}_3}$ extraction yields were systematically ~100%. KOH extraction yields also were high (median = 86.5%), being always > 80% in the uppermost 40 cm.

4. Discussion

4.1 Selective extractions

Further investigation was performed to unravel the reactions leading to Hg reduction, and loss, during ascorbate extraction although $[\text{Hg}]_{\text{Asco}}$ were not impacted, being calculated from the analysis of solid residue. Results of the pyrolysis procedure were also questionable as shown by the extensive desorption of Hg observed for CRM 7002. It is thus likely that in addition to Hg^0 , Hg bond to OM was desorbed during pyrolysis despite the low temperature (180°C) compared to that reported by (Biester and Scholz, 1997) for such compounds (200-350°C). This is especially important for the assessment of the different Hg-compartments in organic-rich contaminated soils.

Cross recoveries between selective extractions were identified on CRM and natural samples, but it was also possible to attribute selective mineral extractions to each reagent. The extracted minerals were different according to the sample

composition. Comparison of the two CRMs has shown that totally or partially dissolved minerals depend on sample mineralogy for a given reagent. Similar observations were made on natural soil samples from the Combat watershed. Thus, the concept of selective extraction depends on the considered soil matrix as reagent selectivity depends on both the nature of minerals present and their reactivity, in relation to their specific surface area, with respect to a given reagent. Overlapping extractions further increase the uncertainty on the relative proportion of Hg associated to any carrier phase. Although chemical data may help to assess cross recoveries, the restricted and variable selectivity of the different reagents preclude the use of selective extractions as standard procedures for environmental studies. Specifically, the use of selective extractions needs preliminary investigation to assess reagent selectivity for a given soil matrix.

4.2 Hg distribution in pristine soils

Hg distribution in tropical soil has to take into account the original soil cover formation, its current evolution and its present topographic position [i.e. its position in the soil association (Fritsch et al., 2006)]. These parameters are indeed responsible, at least partially, for the relative abundance and the reactivity of soil organic and mineral components, including Hg carriers, thus providing additional insight in the Hg natural equilibrium and contents.

4.2.1 Hg carrier phases in soil profiles

A positive correlation between the relative amount of the clay-size fraction and C, S, [Fe] and [Al] extracted by HCl/HNO₃, NH₄OH and ascorbate is visible in Table

2. Hg is thus likely associated with finely divided Fe and Al organic complexes and/or with organic coatings on Fe/Al oxides. Several authors have already shown that in Amazonian micro-aggregated horizons, micropeds develop from the bonding between clays, organic matter and iron oxides through the formation of carbon-coatings on mineral surfaces (Do Nascimento et al., 2004; Malengreau and Sposito, 1997; Tandy et al., 1990).

Specific bonding of Hg with sulfur groups from finely divided organic matter may be deduced from the above described correlations for all pristine soils. This is consistent with previous reports of organics, and more especially of reduced sulfur groups, being the most effective sorbents for Hg in slightly acidic environments ($\text{pH} < 4.5\text{-}5.0$), compared to iron oxides and clay minerals (Andersson, 1979; Roulet and Lucotte, 1995; Schuster, 1991; Skyllberg et al., 2006; Skyllberg et al., 2000).

In addition to this organic contribution, Hg contents in soils from French Guiana are controlled also by the actual nature of Fe and Al (oxyhydr)oxides (Roulet and Lucotte, 1995; Roulet et al., 1998c). In pristine soil matrix, large $[\text{Hg}]_{\text{AsCO}}$ and $[\text{Hg}]_{\text{HCl/HNO}_3}$ values were indeed attributed to Al-substituted amorphous and crystalline Fe oxides. The increased adsorption capacity of amorphous varieties, as compared to their crystalline equivalents, is related to larger surface areas, resulting at least partially from Al-for-Fe substitutions which also induce structural distortions favorable to Hg sorption (Schwertmann and Cornell, 2000; Schwertmann and Latham, 1986). Large calculated Al substitution percentage for amorphous oxides (median = 61.3 mol%) are in the range of values reported for Al-for-Fe substitutions in ferrihydrite which vary between 8 and 92 mol% (Chadwick et al., 1986). However, the very large values (median = 61.3 mol%) calculated for Al-for-Fe substitution in amorphous Fe-oxides pleads for the partial dissolution of (amorphous) Al (oxyhydr)oxides during

ascorbate extraction (Schwertmann and Latham, 1986). The positive correlation between $[\text{Hg}]_{\text{KOH}}$ and $[\text{Al}]_{\text{KOH}}$ supports the importance of Al oxides as a reservoir for Hg, this reservoir being accessible through KOH and, to a lesser extent, through ascorbate extractions. Al-for-Fe substitutions in goethite and hematite contribute also to increase the pool of Hg related to Fe oxides. As determined from XRD data, Al-substitution in goethite (30 ± 2 mol%) is indeed maximum (Schulze, 1984a). Al-substitution in hematite (5 ± 3 mol%) is less influential, being in the low part of the range (0-18 mol%) reported for synthetic hematite (Stanjek and Schwertmann, 1992a).

In nodules, as in soil matrix, Hg is bond to Al and Fe oxides. Ferruginous nodules are abundant in ferralsols and acrisols, where they represent ~50% of total soil materials and thus represent large Hg reservoirs, $[\text{HgT}]$ being similar in nodules and corresponding soil matrix. In addition to Al-substituted hematite and goethite, gibbsite contributes significantly to Hg retention in soil nodules, especially in surface horizons, as suggested by the large $(\text{Hg})_{\text{KOH}}$ extraction yields associated with large $[\text{Al}]_{\text{KOH}}$ values. This observation is consistent with the strong affinity of Hg(II) for gibbsite and bayerite (a structural analogous of gibbsite) (Kim et al., 2004a; Kim et al., 2004b; Weerasooriya et al., 2007)..

Finally, although minor the contribution of refractory minerals (identified as muscovite, anatase, rutile and kaolinite) is non negligible in pristine soils as the median $(\text{Hg})_{\text{HCl/HNO}_3}$ extraction yield is only 89.8%.

4.2.2 Influence of soil structure on Hg distribution in soil profiles

From the above description, it appears that the vertical distribution of OM and

Al/Fe (oxyhydr)oxides in the soil matrix and of ferruginous nodules rules Hg distribution. In the following section, pedological and chemical characteristics responsible for the spatial distribution of these components in soil profiles will be assessed.

Upslope, large [HgT] have been measured in the matrix of the ferralsol micro-aggregated horizons (i.e., A and B horizons). The micro-aggregated structure confers to ferralsols a good drainage capacity favoring vertical water flow and oxidizing conditions. As a result, Hg is spread throughout these micro-aggregated horizons as the result of both significant leaching and migration of atmospheric inputs (Guedron et al., 2006). Plant litter is rapidly mineralized in surface horizons, and the rapid turnover of humic substances leads to the migration of fulvic acids in deeper organo-mineral horizons where they are complexed to Fe and Al oxides (Roulet and Lucotte, 1995). Thus, Hg originating from plant litter decomposition and/or from atmospheric fallouts can migrate into the organo-mineral horizons as Hg-humic complexes and progressively adsorb onto Al/Fe (oxy-hydr)oxides. Soil ecosystem engineers (soil invertebrates and roots) also play an important role in the particulate transfer of Hg by enhancing aggregation (Velasquez et al., 2007) and soil hydraulic conductivity through biogenic soil structuration. In the micro-aggregated B horizon of ferralsols, the distribution of amorphous Fe oxides is positively correlated to [HgT], although their relative abundance is lower than or similar to that of the crystalline varieties. The comparison of $[\text{Fe}]_{\text{Cryst}}$ and $[\text{Fe}]_{\text{Asco}}$ indicates that the relative proportion of crystalline Fe oxides is increased further in superficial layer and in the deep alteritic horizons compared to the organo-mineral horizons of ferralsol. In addition, the positive correlations between $[\text{Hg}]_{\text{RC}}$ and $[\text{Fe}]_{\text{Cryst}}$ or $[\text{Al}]_{\text{Cryst}}$ throughout the entire soil profile suggest that $[\text{Hg}]_{\text{RC}}$ is partially associated to Al-substituted crystalline Fe oxides. In

this case, the addition of [Hg] adsorbed onto amorphous and crystalline Fe oxides would be comparable or larger than the part related to humic compounds.

In ferralsol nodules, Hg is mainly bonded to Al-substituted hematite, Al-substituted goethite, and gibbsite. As in ferralsol matrix, highest [HgT] values were measured in the micro-aggregated horizon. Indeed, the downward decrease of $(\text{Hg})_{\text{HCl/HNO}_3}$ extraction yield and the evolution of mineralogical composition suggest that surface nodules are primarily composed of neo-formed minerals, thus indicating an advanced stage of pedogenesis and weathering in superficial horizons. Mineral neoformation also favors incorporation of atmospheric Hg inputs.

The micro-aggregated structure of ferralsol disappears progressively with increasing depth giving rise to deep mineral horizons with a continuous structure composed of large mineral relics. Parental material relics “dilute” Al/Fe oxides and thus reduce the overall sorption capacity of deep horizons. Another essential factor is the lower water permeability of the deep horizons, thus limiting the downward penetration of Hg. Hg content thus mainly results from rock weathering and pedogenesis (Guedron et al., 2006), [HgT] being mainly associated with coarse-grained goethite and hematite

Halfway down the slope, in Acrisol, a similar mineralogical and structural contrast is observed between surface and alteritic horizons, the transition being sharper and occurring at shallow depth. This is evidenced by the sudden increase of the silt fraction at the transition with the alteritic horizon, simultaneously with major and quick decrease of [HgT]. XRD data from Acrisol ferruginous nodules confirm the improved crystallinity of Fe minerals with depth since Al substitutions in hematite progressively decreases from surface to deep alteritic horizons. As for ferralsol, the steady increase of refractory minerals with increasing depth is most likely responsible

for the observed decrease of [HgT].

Downslope, in gleysols, [HgT] were lower since fine organic fraction, S and amorphous oxides are less abundant than upslope, even though similar carrier phases were identified as for ferralsol and Acrisol. These soils are depleted in iron oxides and kaolinite, gibbsite, muscovite and quartz are the main minerals. Hg extracted by NH_4OH never exceeds 40% of [HgT] in gley soil surface horizons and rapidly decreases with depth. Hg bound to amorphous oxides never exceed 20% of [HgT], and almost 50% of [HgT] can be associated to Al-substituted crystalline Fe oxides, gibbsite and to refractory minerals. Consistently, the $(\text{Hg})_{\text{RC}}$ extraction yields increase with increasing depth and Hg, Fe, and Al extracted by HCl/HNO_3 are positively correlated.

4.2.3 Influence of soil formation on the distribution of Hg over the soil association

The soil association results from the ferralsols current imbalance, which leads to spatial and temporal pedological transformations (Boulet et al., 1993b; Grimaldi et al., 2004). Because of their major role as Hg reservoirs, the following description of Hg distribution along the toposequence will thus focus on OM and Fe oxides behavior in the soil association.

The [HgT] decrease in organic horizons along the slopes coincides with the relative decrease of their C and S contents. However, organic horizons in gleysols are characterized by an increased proportion of OM in coarse fractions ($> 2 \text{ mm}$) and thus by a lower degree of mineralization of OM due to hydromorphy. Consequently, the overall reactivity of OM towards Hg decreases when all soil fractions are

considered even if C remains abundant (Andersson, 1979; Gasper et al., 2007; Kerndorff and Schnitzer, 1980; Ochs et al., 1994; Schnitzer and Kerndorff, 1981).

The decreasing proportion of Fe and Al (oxyhydr)oxides down the slope results from the combined effect of intense erosion and leaching resulting from the lateral drainage of horizons overlying the alteritic horizons of Acrisol and of the progressive occurrence of hydromorphy (Boulet et al., 1979b; Fritsch et al., 2006; Fritsch et al., 1986; Lucas et al., 1996). Drainage induces a texture coarsening from the original clayey texture of Ferralsols to the sandy-loam texture of Gleysols, whereas hydromorphy leads to the dissolution of crystalline and amorphous Fe-Al oxides and to the elemental export through the hydrographic network. Both processes result in the relative increase of coarse fractions composed mainly of quartz and neoformed kaolinite (Boulet, 1978; Roulet et al., 1998c) which possess a low affinity for Hg (Sarkar et al., 1999; Sarkar et al., 2000).

4.3 Influence of former gold mining on anthropogenic Hg pool in soils

In contrast with pristine soils, Hg appears to be associated mainly with the prevailing sandy fraction, with carrier phases to be identified.

In highly contaminated sites Hg has been identified as Hg^0 , insoluble cinnabar and metacinnabar (Lechler et al., 1997; Slowey and Brown, 2007; Slowey et al., 2005). In our case study, mercury sulfides are most likely insignificant as no positive correlation was found between Hg with S. Their contribution to the Hg pool can however be assessed from the difference between $[\text{HgT}]$ and $[\text{Hg}]_{\text{HCl/HNO}_3}$, as these sulfides are essentially insoluble in concentrated HCl/HNO₃ (Mikac et al., 2002; Mikac et al., 2003). $(\text{Hg})_{\text{HCl/HNO}_3}$ extraction yields are systematically close to 100%

and support the low amount of mercury sulphides.

Presence of Hg^0 thus appears likely, and is supported by the observation of macroscopic Hg^0 droplets during a prospective “panning” in the sandy horizon of gold-mined gleysols (50-100 cm depth) next to profile III-0. It was not possible however to assess the distribution of the Hg^0 droplets along depth profiles. μXRF confirmed the presence of isolated Hg^0 droplets ($\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ in diameter) in sample SL6 (30-50cm), Hg being possibly amalgamated with micrometric gold particles. Consistent pyrolysis measurements have shown that Hg^0 generally prevail in the former gold-mined flat soils, with some exceptions (e.g., SL7 and SL8 profiles). In the latter profiles, the reduced contribution of Hg^0 can result from its oxidation, known to be fast in tropical environments (Dominique et al., 2007). If geochemical conditions are not permanently reducing, as in the surface horizons, Hg^0 can thus be oxidized, allowing adsorption onto OM and minerals. The relative proportion of Hg bond to OM is however lower than in pristine soils, $(\text{Hg})_{\text{NH}_4\text{OH}}$ extraction yields rarely exceeding 50%. As in pristine soils, the limited mineralization of OM is most likely responsible for the low reactivity of OM for Hg. Similarly, the relative proportion of Hg bond to amorphous Fe oxides is low (up to 15%), these oxides being scarce in the hydromorphic environments. Finally, the part related to refractory minerals (i.e., quartz, kaolinite and muscovite) appears to be negligible since $(\text{Hg})_{\text{HCl/HNO}_3}$ extraction yields are always close to 100%.

Contents of Hg^0 can be estimated also from the difference between $[\text{HgT}]$ and $[\text{Hg}]_{\text{KOH}}$ (Bloom et al., 2003). In surface horizons, such estimates of Hg^0 content rarely exceed 20% in surface horizons, but increase sharply with increasing depth as a result of the brusque decrease of $(\text{Hg})_{\text{KOH}}$ extraction yields below 40 cm. To reconcile these estimates with the results of pyrolysis experiments, it is necessary to

hypothesize that in surface horizons a large fraction of Hg released during pyrolysis experiments was originally bond to organic matter, as discussed above for CRMs. In both cases, desorption of Hg bond to OM occurs at much lower temperature than reported in the literature (Biester and Scholz, 1997). In hydromorphic gleysol, this low desorption temperature is possibly related to the specific features of OM, that appears as poorly mineralized particles in the coarse size fraction, thus leading to a low affinity for Hg as discussed for pristine soils (Andersson, 1979; Kerndorff and Schnitzer, 1980; Roulet et al., 1998a; Schnitzer and Kerndorff, 1981).

5. Conclusion

The combination of selective extractions with physical techniques (XRD and μ XRF) improved the determination of Hg speciation by allowing the identification of Hg carrier phases affected by the different extractants. However, the quantification of Hg burdens associated to a given carrier phase is affected by intrinsic bias, especially related to possible overlaps between the different extraction procedures. Thus, selective extractions can not be used as a standard procedure for environmental samples since the use of selective extractions needs preliminary investigation to assess reagent selectivity for a given soil matrix.

By coupling XRD and selective extractions, the main Hg carrier phases in pristine soils were identified as sulfur groups from organic matter, amorphous and crystalline Al-substituted Fe oxides and, to a lower extent, Al oxides. The relative contribution of these carriers to the global Hg burden was dependent on their relative abundance which is controlled by the pedogenetic evolution along the slopes, and

more especially by redox conditions, hydric properties, and ecosystem engineers. In the former gold-mined flat, Hg was found mainly as elemental Hg^0 , possibly amalgamated with Au, and associated with coarse-grained organic matter.

In tropical regions, deforestation and soil erosion due to gold mining and agricultural processes are intense and induce to the release of Hg-rich clay-size particles into hydrosystems. When entering these suboxic and anoxic environments, a large fraction of Hg bond to clay particles thus becomes accessible to ferri-reducing and sulfato-reducing bacteria that are the main factors of Hg methylation. (Fitzgerald and Lamborg, 2003; Fleming et al., 2006). Hg bound to OM and Fe oxides (especially hydrous and poorly crystallized varieties)(Kostka and Luther III, 1994) is specifically concerned as these major components of the clay-size fraction are essential nutriments for methylating microorganisms and final electron acceptors of their metabolism. Furthermore, a recent experimental study in an Amazonian environment has shown that the presence in these hydrosystems of anthropogenic Hg^0 resulting from former gold-mining activities promotes the production of MMHg and its availability to trophic webs (Dominique et al., 2007).

Both past and present anthropogenic activities thus represent a significant threat to aquatic ecosystems, which are known to bioaccumulate methyl mercury, and finally to population whose diet relies on fishing as reported for Amerindian from the Amazon basin (Lebel et al., 1996).

Acknowledgments

This research was supported mainly by the CNRS through its “Mercury in French Guiana” research program and by the Boulanger Mine Company (CMB –

Cayenne) through a Ph.D. granted to Stéphane Guédron. The authors thank Manuel Munoz (LGCA – Grenoble) for the assistance with μ XRF mapping, Vincent Perrot and Nicolas Geoffroy (LGIT – Grenoble) for technical support during the project, and Max Sarrazin (IRD – Cayenne) who performed soil granulometry and C, N and S analyses.

References:

- Andersson, A., 1979. Mercury in soils. In: J.O. Nriagu (Editor), *The biogeochemistry of mercury in the environment*. Elsevier, pp. 80-111.
- Avery, B.W. and Bascomb, C.L., 1974. *Soil survey laboratory methods*. Technical Monograph, 6. Soil Survey of England and Wales, Harpenden.
- Barbosa, A.C., Souza, J.d., Dorea, J.G., Jardim, W.F. and Fadini, P.S., 2003. Mercury Biomagnification in a Tropical Black Water, Rio Negro, Brazil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 45(2): 235-246.
- Barret, J., 2004. *Illustrated Atlas of French Guyana* (in French). French Guyana Publications, Cayenne, 219 pp.
- Beldowski, J. and Pempkowiak, J., 2003. Horizontal and vertical variabilities of mercury concentration and speciation in sediments of the Gdansk Basin, Southern Baltic Sea. *Chemosphere*, 52: 645-654.
- Beldowski, J. and Pempkowiak, J., 2007. Mercury transformations in marine coastal sediments as derived from mercury concentration and speciation changes along source/sink transport pathway (Southern Baltic). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 72(1-2): 370-378.
- Benoit, J.M., Gilour, C.C., Heyes, A., Mason, R.P. and Miller, C.L., 2003. Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems. In: Y. Cai and O.C. Braids (Editors), *Biochemistry of environmentally important trace elements*. American Chemical Society, Washington DC, pp. 262-297.
- Biester, H., 1994. Möglichkeiten der anwendung eines temperaturgesteuerten pyrolyseverfahrens zur bestimmung der bindungsform des quecksilbers in boden und sedimenten. *Heidelberger Geowiss. Abh.*, 75, 156 pp.
- Biester, H. and Scholz, C., 1997. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 233-239.
- Bloom, N.S. and Fitzgerald, W.F., 1988. Determination of volatil mercury spices at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapor atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta*, 208: 151-161.
- Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J. and Hiltner, M., 2003. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*, 479: 233-248.

- Boszke, L. et al., 2006. Assessment of mercury mobility and bioavailability by fractionation method in sediments from coastal zone inundated by the 26 December 2004 tsunami in Thailand. *Environmental Geology*, V51(4): 527-536.
- Boulet, R., 1978. Existence of high lateral differentiation systems in French Guiana's ferrallitic soils: a new example of an imbalanced pedological cover. *Soil Sci.*, 2: 75-82 (in French).
- Boulet, R., Grugiere, J.M. and Humbel, F.X., 1979a. Relation entre organisation des sols et dynamique de l'eau en Guyane française septentrionale. Conséquences agronomiques d'une évolution déterminée par un déséquilibre d'origine principalement tectonique. *Sci. du Sol*, 1: 3-18.
- Boulet, R., Grugiere, J.M. and Humbel, F.X., 1979b. Relationships between soil organization and water dynamics of septentrional French Guiana. Agronomic consequences of an evolution controlled by a mainly tectonic disequilibrium. *Soil Sci.*, 1: 3-18 (in French).
- Boulet, R., Lucas, Y., Fritsch, E. and Paquet, H., 1993a. Géochimie des paysages : le rôle des couvertures pédologiques. *Sédimentologie et géochimie de la surface*, Acad. Sci., Paris, pp. 55-76.
- Boulet, R., Lucas, Y., Fritsch, E. and Paquet, H., 1993b. Landscape geochemistry: soil cover role. *Sédimentology and surface geochemistry* (in french). French Acad. Sci.: 55-76.
- Brabo, E.S. et al., 2003. Assessment of mercury levels in soils, waters, bottom sediments and fishes of acre state in Brazilian Amazon. *Water, air and soil pollution*, 147(1-4): 61 - 77.
- Bravard, S. and Righi, D., 1991. Characterization of fulvic and humic acids from an oxisol-spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. *Geoderma*, 48(1-2): 151-162.
- Chadwick, J., Jones, D.H., Thomas, M.F., Tatlock, G.C. and Devenish, R.W., 1986. A Mossbauer study of ferrihydrite and aluminium substituted ferrihydrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 61: 88-100.
- Charlet, L. and Sposito, G., 1987. Monovalent ion adsorption by an oxisol. *Soil Science Society of America journal*, 51(5): 1155-1160.
- Charlet, L. and Sposito, G., 1989. Bivalent ion adsorption by an Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 691-695.
- Coquery, M., Cossa, D., Azemard, S., Peretyazhko, T. and Charlet, L., 2003. Methylmercury formation in the anoxic waters of the Petit-Saut reservoir (French Guiana) and its spreading in the adjacent Sinnamary river. *J. Phys. IV*, 107: 327-331.
- Coquery, M., Cossa, D. and Sanjuan, J., 1997. Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Marine Chem.*, 58(1-2): 213-227.
- Cossa, D. and Gobeil, C., 2000. Mercury speciation in the Lower St. Lawrence estuary. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 57: 138-147.
- De Oliveira, S.M.B. et al., 2001. Soils as an important sink for mercury in the Amazon. *Water Air Soil Poll.*, 26: 321-337.

- Deckers, J., Nachtergaele, F. and Spaargaren, O., 1998. World reference base for soil resources. ACCO Publishers, 165 pp.
- Do Nascimento, N.R. et al., 2004. Podzolization as a deferralitization process: a study of an Acrisol-Podzol sequence derived from Palaeozoic sandstones in the northern upper Amazon Basin. *Eur. J. Soil Sci.*, 55: 523-538.
- do Valle, C.M., Santana, G.P., Augusti, R., Filho, F.B.E. and Winmüller, C.C., 2005. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, 58: 779-792.
- Doering, E.R., Havrilla, G.J. and Miller, T.C., 2004. Disilicide Diffusion Coating Inspection by Micro X-Ray Fluorescence Imaging. *Journal of Nondestructive Evaluation*, 23(3): 95-105.
- Dominique, Y., Muresan, B., Duran, R., Richard, S. and A., B., 2007. Simulation of the Chemical Fate and Bioavailability of Liquid Elemental Mercury Drops from Gold Mining in Amazonian Freshwater Systems. *Environ. Sci. Tech.*, 10.1021/es070268r.
- Evain, M., 1992. U-FIT: A Cell Parameter Refinement Program. IMN Nantes.
- Fitzgerald, W.F. and Lamborg, C.H., 2003. Geochemistry of mercury in the environment, *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 107-148.
- Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G. and Douglas, C.N., 2006. Mercury methylation from unexpected sources :molybdate-inhibited freshwater sediments and iron-reducing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72(1): 457-464.
- Fontes, M.P.F. and Gomes, P.C., 2003. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry*, 18(6): 795-804.
- Frery, N. et al., 2001. Gold-Mining Activities and Mercury Contamination of Native Amerindian Communities in French Guiana: Key Role of Fish in Dietary Uptake. *Environmental Health Perspectives*, 109(5): 449-456.
- Fritsch, Herbillon, doNascimento, Grimaldi and Melfi, 2006. From Plinthic Acrisols to Plinthosols and Gleysols: iron and groundwater dynamics in the tertiary sediments of the upper Amazon basin. *European Journal of Soil Science*, 58: 989-1006.
- Fritsch, E., Bocquier, G., Boulet, R., Dosso, M. and Humbel, F.X., 1986. Transforming systems of ferrallitic cover in French Guiana, structural analysis of a supergene formation and mode of representation. *ORSTOM notebook, Pedol. Ser.*, 12(4): 361-395 (in French).
- Fritsch, E. et al., 2005. Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferrallitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brazil). *European Journal of Soil Science*, 56(5): 575-588.
- Gasper, J.D., Aiken, G.R. and Ryan, J.N., 2007. A critical review of three methods used for the measurement of mercury (Hg²⁺)-dissolved organic matter stability constants. *Applied Geochemistry*, 22(8): 1583-1597.

- Giulio, R.T. and Ryan, E.A., 1987. Mercury in soils, sediments, and clams from a North Carolina peatland. *Water, Air, & Soil Pollution*, 33(1): 205-219.
- Grimaldi, C., Grimaldi, M., Millet, A., Bariac, T. and Boulègue, J., 2004. Behavior of chemical solutes during a storm in a rainforested headwater catchment. *Hydrol. Process.*, 18: 93-106.
- Grimaldi, M., Gaudet, J.P., Grimaldi, C., Melieres, M.A. and Spadini, L., 2001a. Sources, budget and transfers in soils and sediments. In: CNRS (Editor), *Mercury in French Guiana research Program. Final report, part one: the region of Saint Elie and the Petit Saut reservoir*. CNRS-PEVS, pp. 5-15 (in French).
- Grimaldi, M., Gaudet, J.P., Grimaldi, C., Melieres, M.A. and Spadini, L., 2001b. Sources, stocks et transferts dans les sols et sédiments. In: CNRS (Editor), *Programme Mercure en Guyane. Rapport Final, Première partie : Région Saint Elie et Retenue de Petit-Saut*. CNRS-PEVS, pp. 5-15.
- Guedron, S., Grimaldi, C., Chauvel, C., Spadini, C. and Grimaldi, M., 2006. Weathering versus atmospheric contributions to mercury concentrations in French Guiana soils. *Appl. Geochem.*, 21: 2010-2022.
- Guehl, J.M., 1984. Dynamique de l'eau dans le sol en forêt tropicale humide guyanaise. Influence de la couverture pédologique. *Ann. Sci. For.*, 41(2): 195–236.
- Kerndorff, H. and Schnitzer, M., 1980. Sorption of metals on humic acid . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1701-1708.
- Khwaja, A., Bloom, P.R. and Brezonik, P.L., 2006. Binding constants of divalent Mercury (Hg²⁺) in soil humic acids and soil organic matter. *Environmental science and technology*, 40: 844-849.
- Kim, C., Rytuba, J. and Brown, J.G.E., 2004a. EXAFS study of mercury (II) sorption to Fe- and Al- (hydr)oxides I. Effect of chloride and sulfate. *J. Colloid Interface Sci.*, 270: 9-20.
- Kim, C., Rytuba, J.J. and Brown, J.G.E., 2004b. EXAFS study of mercury (II) sorption to Fe- and Al- (hydr)oxides I. Effect of pH. *J. Colloid Interface Sci.*, 271: 1-15.
- Kostka, J.E. and Luther III, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58(7): 1701–1710.
- Lacerda, L.D., 1997. Global mercury emissions from gold and silver mining. *Water Air Soil Poll.*, 97(209-221).
- Lebel, J. et al., 1996. Evidence of early nervous system dysfunction in Amazonian populations exposed to low levels of methylmercury. *Neurotoxicol.*, 17: 157-168.
- Lechler, P.J., Miller, J.R., Hsu, L.-C. and Desilets, M.O., 1997. Mercury mobility at the Carson River Superfund Site, west-central Nevada, USA: Interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(2-3): 259-267.
- Lechler, P.J. et al., 2000. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *Sci. Total Environ.*, 260: 87-96.

- Leermakers, M., Baeyens, W., Quevauviller, P. and Horvat, M., 2005. Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation. *Trends in Analytical chemistry*, 24(5): 383-393.
- Lucas, Y., Nahon, D., Cornu, S. and Eyrolle, F., 1996. Soil genesis and dynamics in equatorial areas. *Report of French Science Academy*, 322(1): 1-16 (In French).
- Malengreau, N. and Sposito, G., 1997. Short-time dissolution mechanisms of kaolinitic tropical soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(20): 4297-4307.
- Mikac, N., Foucher, D., Niessen, S. and Fischer, J.-C., 2002. Extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by hydrochloric acid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374(6): 1028-1033.
- Mikac, N., Foucher, D., Niessen, S., Lojen, S. and Fischer, J.-C., 2003. Influence of chloride and sediment matrix on the extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by nitric acid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377(7): 1196-1201.
- Milési, J.P. et al., 1995. Mineralizations of the northern French Guiana in their geological setting. *Mining Res. Chron.*, 518: 5-58 (in French).
- Molicova, H., Grimaldi, M., Bonell, M. and Hubert, P., 1997. Using TOPMODEL towards identifying and modelling the hydrological patterns within a headwater humid, tropical catchment. *Hydrolog. Process.*, 11: 1169-1196.
- Ochs, M., Cosovic, B. and Stumm, W., 1994. Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic Al₂O₃ and hydrophobic mercury surfaces. *Geochim. et Cosmochimica Acta*, 58(2): 639-650.
- Richard, S., Arnoux, A., Cerdan, P., Reynouard, C. and Horeau, V., 2000. Mercury levels of soils, sediments and fish in French Guiana, South America. *Water Air Soil Poll.*, 124: 221-244.
- Rodriguez Martin-Doimeadios, R.C. et al., 2000. Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almaden area, Spain. *Journal of Environmental Monitoring*, 2: 360-366.
- Roos-Barracough, F. et al., 2002. An analytical protocol for determination of total mercury concentration in solid peat samples. *Sci. Tot. Environ.*, 292: 129-139.
- Roulet, M. and Lucotte, M., 1995. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrallitic soil of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water, Air, Soil Poll.*, 80: 1079-1088.
- Roulet, M. et al., 1998a. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajos River basin, Brazilian Amazon. *Sci. Total Environ.*, 213: 203-211.
- Roulet, M. et al., 1998b. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter- do- Chao formation of the lower Tapajos River Valley, Para state, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 223: 1-24.
- Roulet, M. et al., 1998c. The geochemistry of Hg in central amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower tapajos river valley-, para state, Brazil. *Sci. Tot. Environ.*, 223: 297-313.
- Rowell, D.L., 1994. *Soil Science : methods and applications*. British Library, Harlow (England).

- Sanchez, D.M. et al., 2005. Mercury and trace element fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, V381(8): 1507-1513.
- Sarkar, D., Essington, M.E. and Misra, K.C., 1999. Adsorption of mercury(II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63: 1626-1636.
- Sarkar, D., Essington, M.E. and Misra, K.C., 2000. Adsorption of mercury(II) by kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64: 1698-1975.
- Schnitzer, M. and Kerndorff, H., 1981. Reactions of fulvic acid with metal ions. *Water, Air, Soil Poll.*, 15: 97-108.
- Schulze, D.G., 1984a. The influence of aluminium on iron oxides. VIII. Unit-cell dimension of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Minerals*, 32(1): 36-44.
- Schulze, D.G., 1984b. The influence of aluminum on iron oxides; VII, Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Minerals*, 32(1): 36-44.
- Schuster, E., 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes- a review of the literature. *Water Air Soil Poll.*, 56: 667-680.
- Schwertmann, U. and Cornell, R.M., 2000. Iron oxides in the laboratory : preparation and characterization. Wiley-VCH, Weinheim, 188 pp.
- Schwertmann, U. and Latham, M., 1986. Properties of iron oxides in some new caledonian oxisols. *Geoderma*, 39: 105-123.
- Shannon, R., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. . *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751-767.
- Skylberg, U., Bloom, P.R., Qian, J., Lin, C.-M. and Bleam, W.F., 2006. Complexation of Mercury(II) in Soil Organic Matter: EXAFS Evidence for Linear Two-Coordination with Reduced Sulfur Groups. *Environ. Sci. Technol.*, 40(13): 4174-4180.
- Skylberg, U., Xia, K., Bloom, P.R., Nater, E.A. and Bleam, W.F., 2000. Binding of mercury(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects. *Journal of environmental quality.*, 29: 855-865.
- Sladek, C. and Gustin, M.S., 2003. Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste. *Applied Geochemistry*, 18(4): 567-576.
- Slowey, A.J. and Brown, J., Gordon E., 2007. Transformations of mercury, iron, and sulfur during the reductive dissolution of iron oxyhydroxide by sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4): 877-894.
- Slowey, A.J., Rytuba, J.J. and Brown, G.E.J., 2005. Speciation of mercury and mode of transport from placer Gold Mine Tailings. *Environ. Sci. Technol.*, 39(6): 1547-1554.

- Stanjek, H. and Schwertmann, U., 1992a. The influence of aluminium on iron oxides. Part XVO: hydroxyl and aluminium substitution on synthetic hematites. *Clays and Clay Minerals*, 40(3): 347-354.
- Stanjek, H. and Schwertmann, U., 1992b. The influence of aluminum on iron oxides; Part XVI, Hydroxyl and aluminum substitution in synthetic hematites. *Clays and Clay Minerals*, 40(3): 347-354.
- Tandy, J.C., Grimaldi, M., Grimaldi, C. and Tessier, D., 1990. Mineralogical and textural changes in in French Guiana oxisols and their relation with microaggregation. In: L.A. Douglas (Editor), *Soil micromorphology. A basic and applied science*. 8. International Working Meeting of Soil Micromorphology. Developments in Soil Science. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 191-198.
- Trivedi, P. and Axe, L., 2001. Ni and Zn Sorption to Amorphous versus Crystalline Iron Oxides: Macroscopic Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244: 221-229.
- Veiga, M. and Baker, R., 2004. Global Mercury project ; Protocols for environmental and health assessment of Hg released by artisanal and small scale gold miners.
- Velasquez, E. et al., 2007. This ped is my ped: Visual separation and near infrared spectra allow determination of the origins of soil macroaggregates. *Pedobiologia*, 51(1): 75-87.
- Wallschlager, D., Desai, M.V.M., Spengler, M. and Wilken, R.-D., 1998. Mercury speciation in floodplain soils and sediments along a contaminated river transect. *Journal of environmental quality*., 27: 1034-1044.
- Webster, R., 2001. Statistics to support soil research and their presentation. *Eur. J. Soil Sci.*, 52(2): 331-340.
- Weerasooriya, R., Tobschall, H.J., Seneviratne, W. and Bandara, A., 2007. Transition state kinetics of Hg(II) adsorption at gibbsite-water interface. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3): 971-978.
- Wentworth, C.K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, 30: 377-392.

Figure captions and tables

Figure 1: French Guiana map with the studied site location, and watershed scheme with soil sampling locations.

Figure 2: Total Hg, C, C/N vertical profiles for (a) pristine and (b) contaminated soils, Clay-size fraction profiles for pristine soils and sand size fraction profiles for contaminated soils.

Figure 3: XRD patterns normalized on Quartz peak (XX) for non extracted, HCl/HNO₃, ascorbate, NH₄OH and KOH extractions

Figure 4: Fe and Al vertical profiles, and Al versus Fe concentrations for ascorbate extraction and calculated crystalline + residual fraction in pristine soils.

Figure 5: (Hg)_{HCl/HNO₃}, (Hg)_{CR}, (Hg)_{Ascorbate}, (Hg)_{NH₄OH}, and (Hg)_{KOH} extractions extraction yield (%) vertical profiles in pristine soils. Triangles, circles and squares refer to toposequence I, II and III, and white, grey and black filled colours refer to ferralsol, Acrisol and gleysol, respectively.

Figure 6: XRD patterns of nodules from pristine soils I-1 and I-2.

Figure 7: MXRF mapping of Si, K, Fe, Au and Hg of SL6 (30-50 cm) sample and counts measured on L_α edge fluorescence of Hg versus K_α radiation of Al

Figure 8: (Hg)_{HCl/HNO₃}, (Hg)_{CR}, (Hg)_{Ascorbate}, (Hg)_{NH₄OH}, (Hg)_{KOH} and (Hg⁰) pyrolysis extraction yields (%) vertical profiles in contaminated soils.

Figure 1

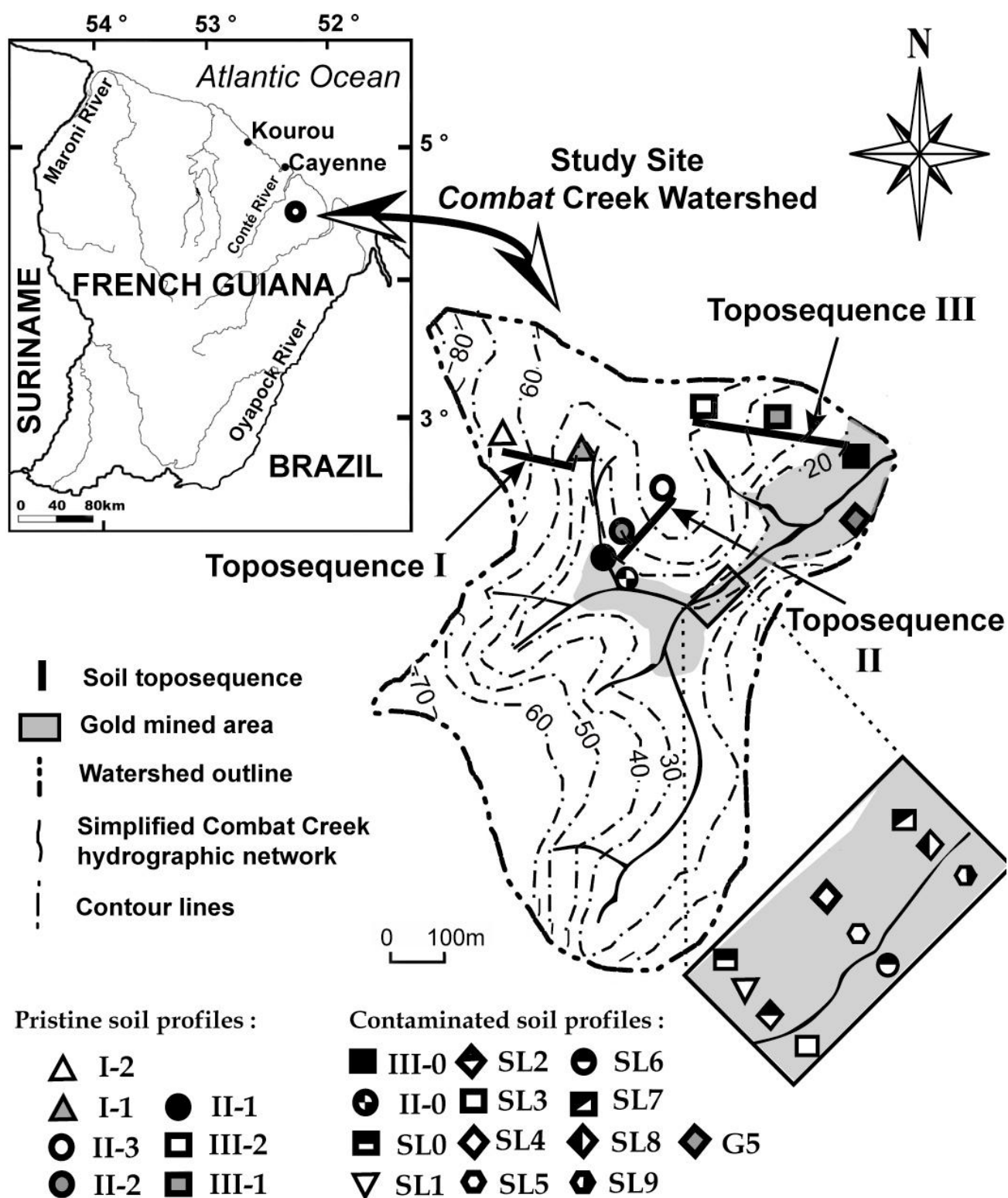


Figure 2.a

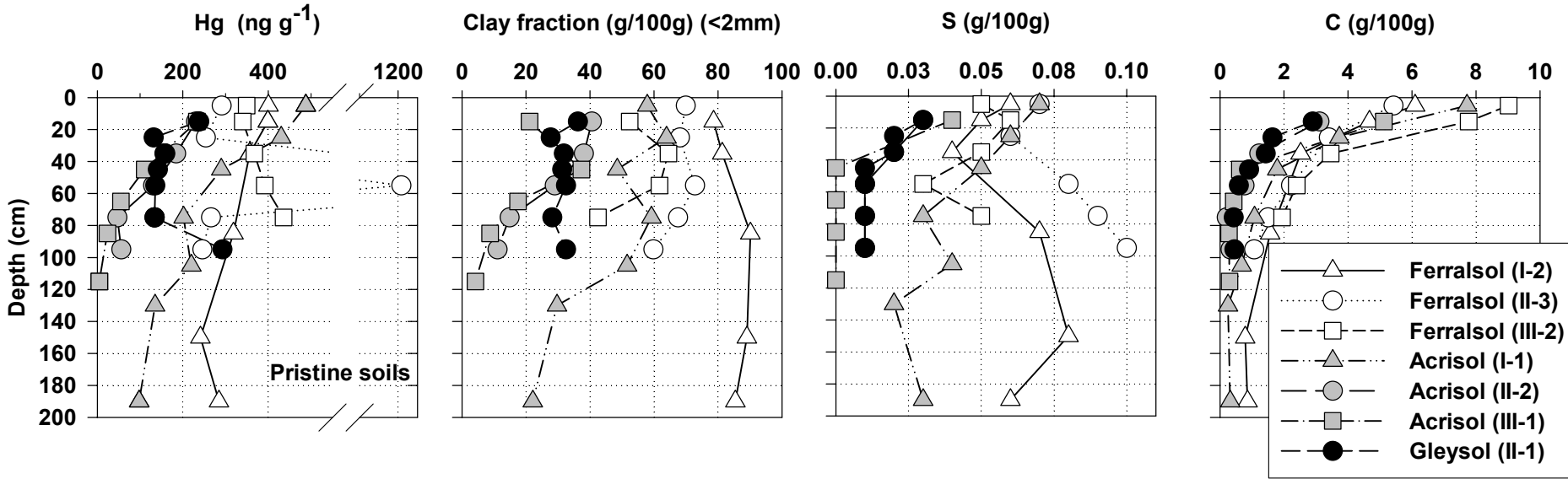


Figure 2.b

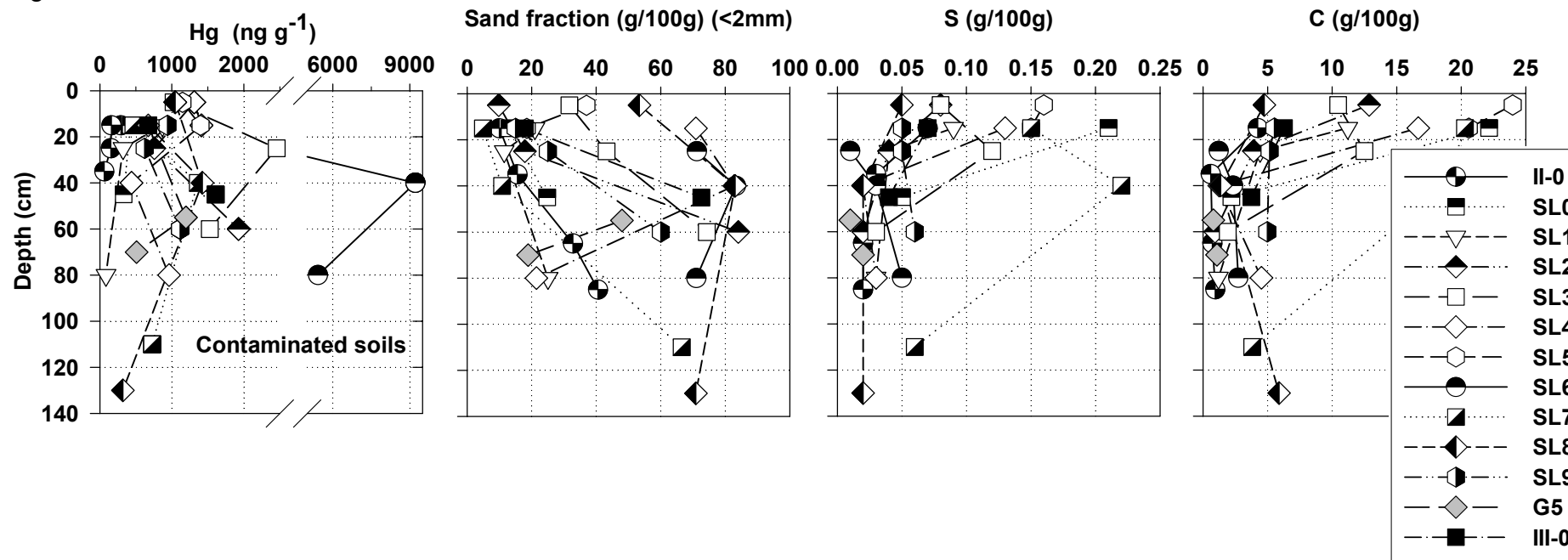


Figure 3

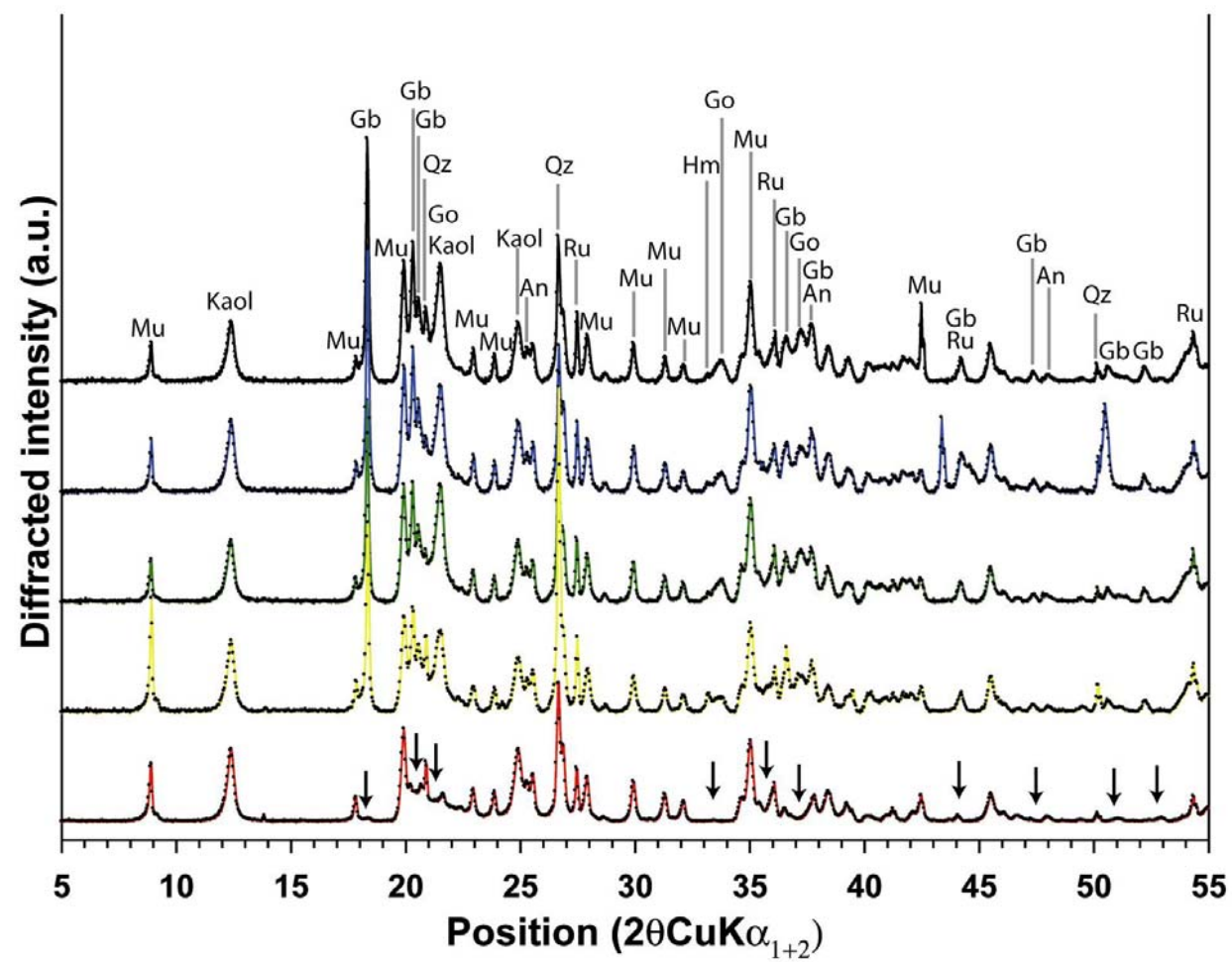


Figure 4

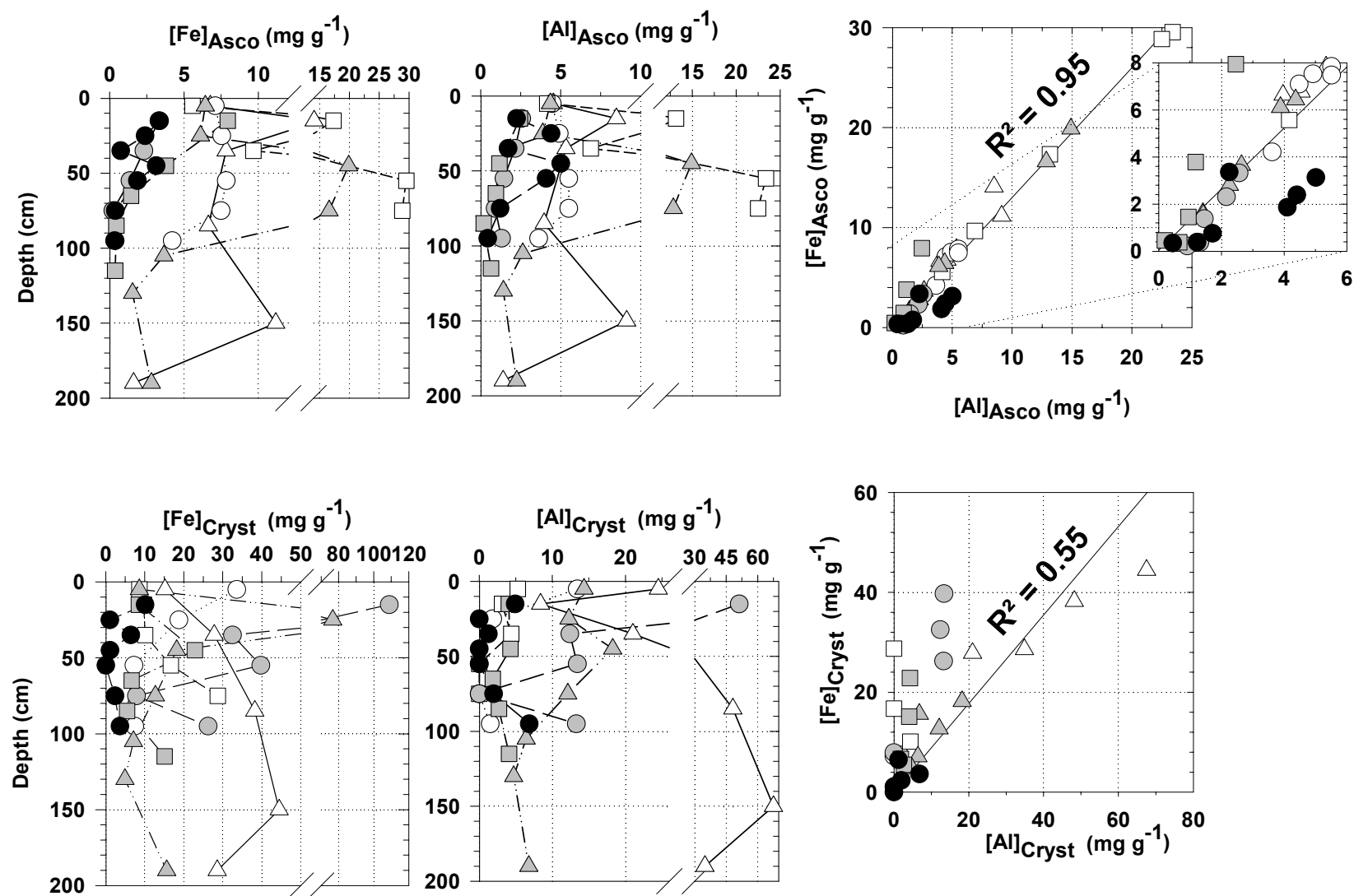


Figure 5

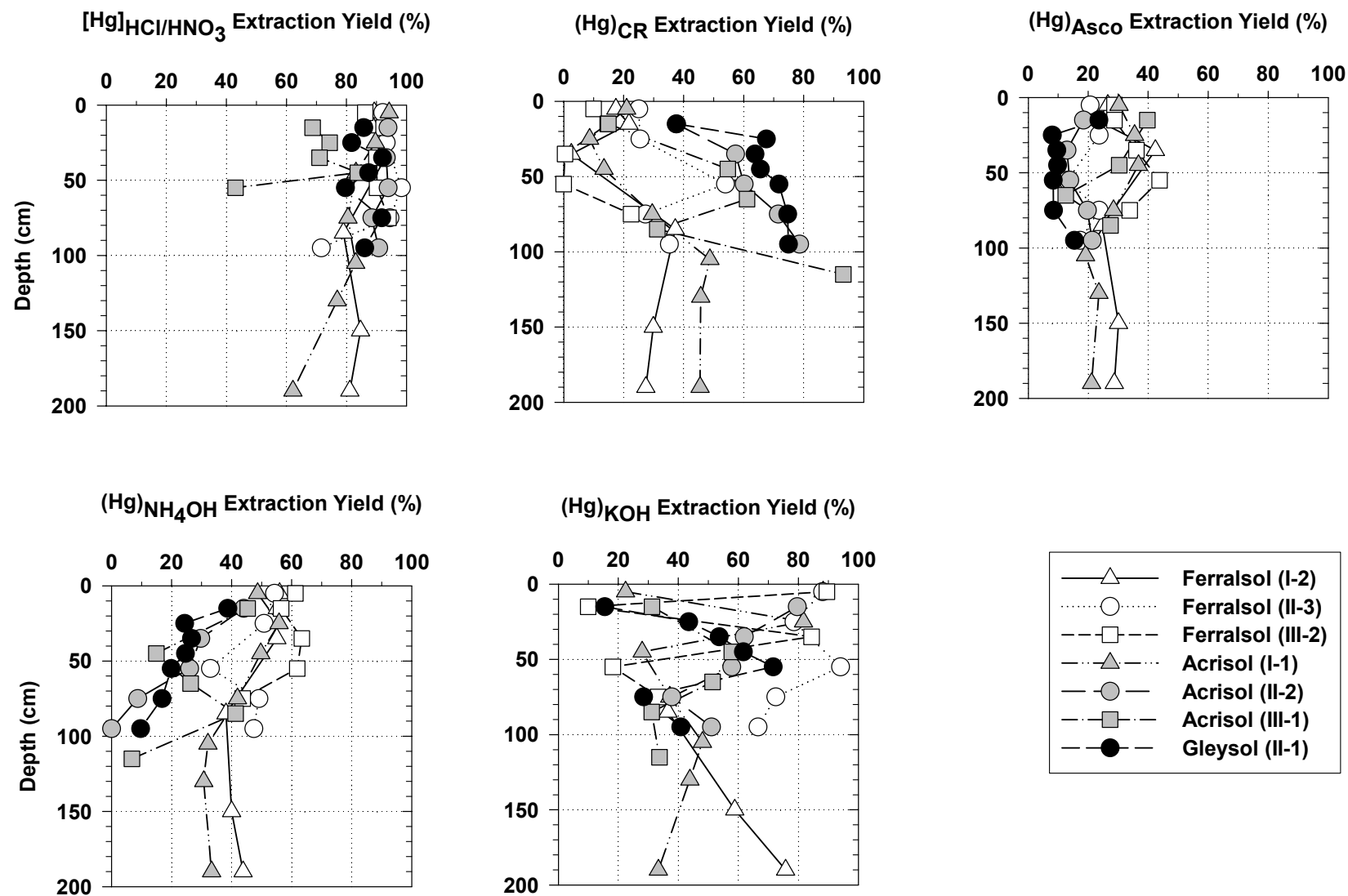


Figure 6

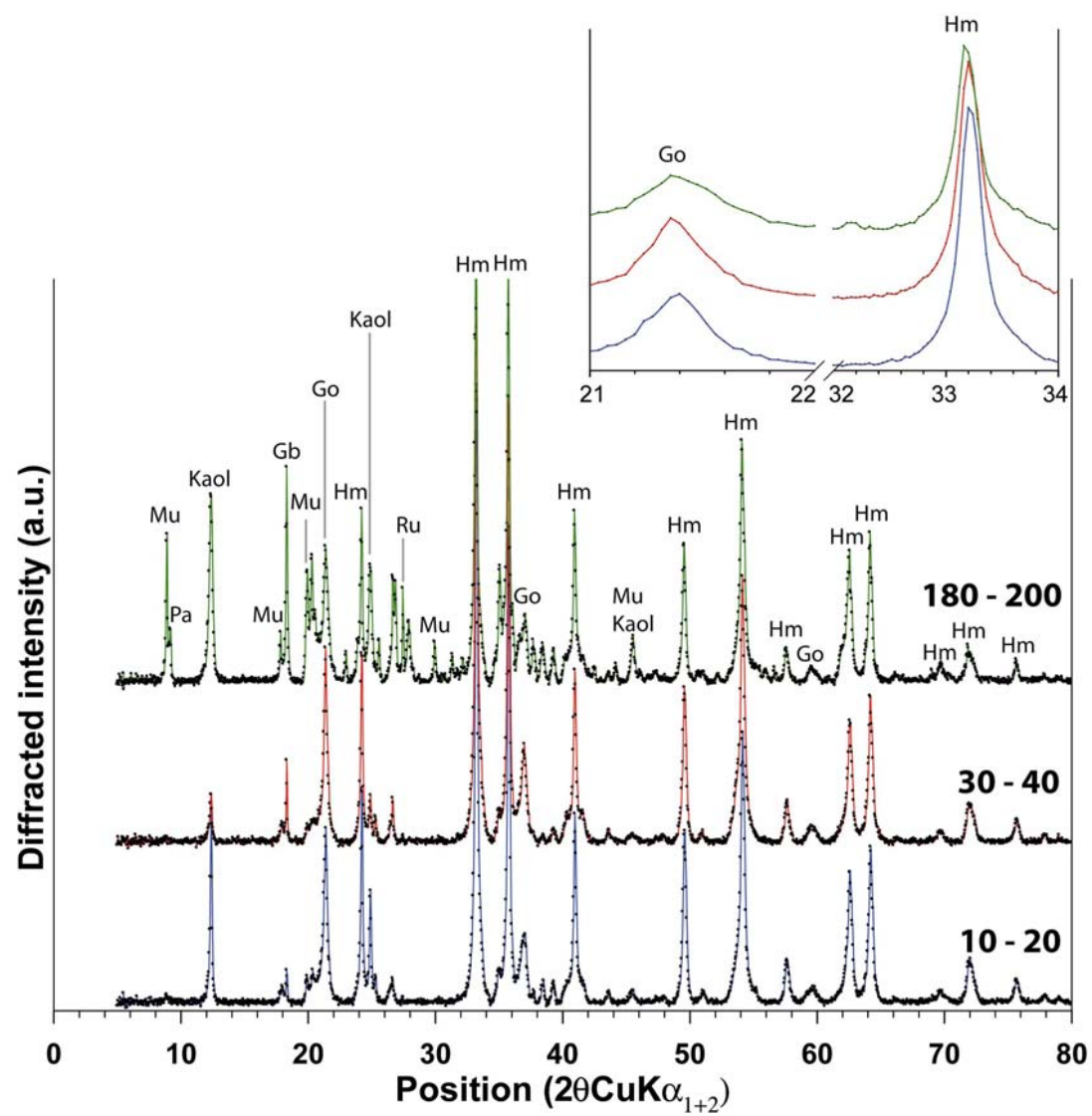


Figure 7

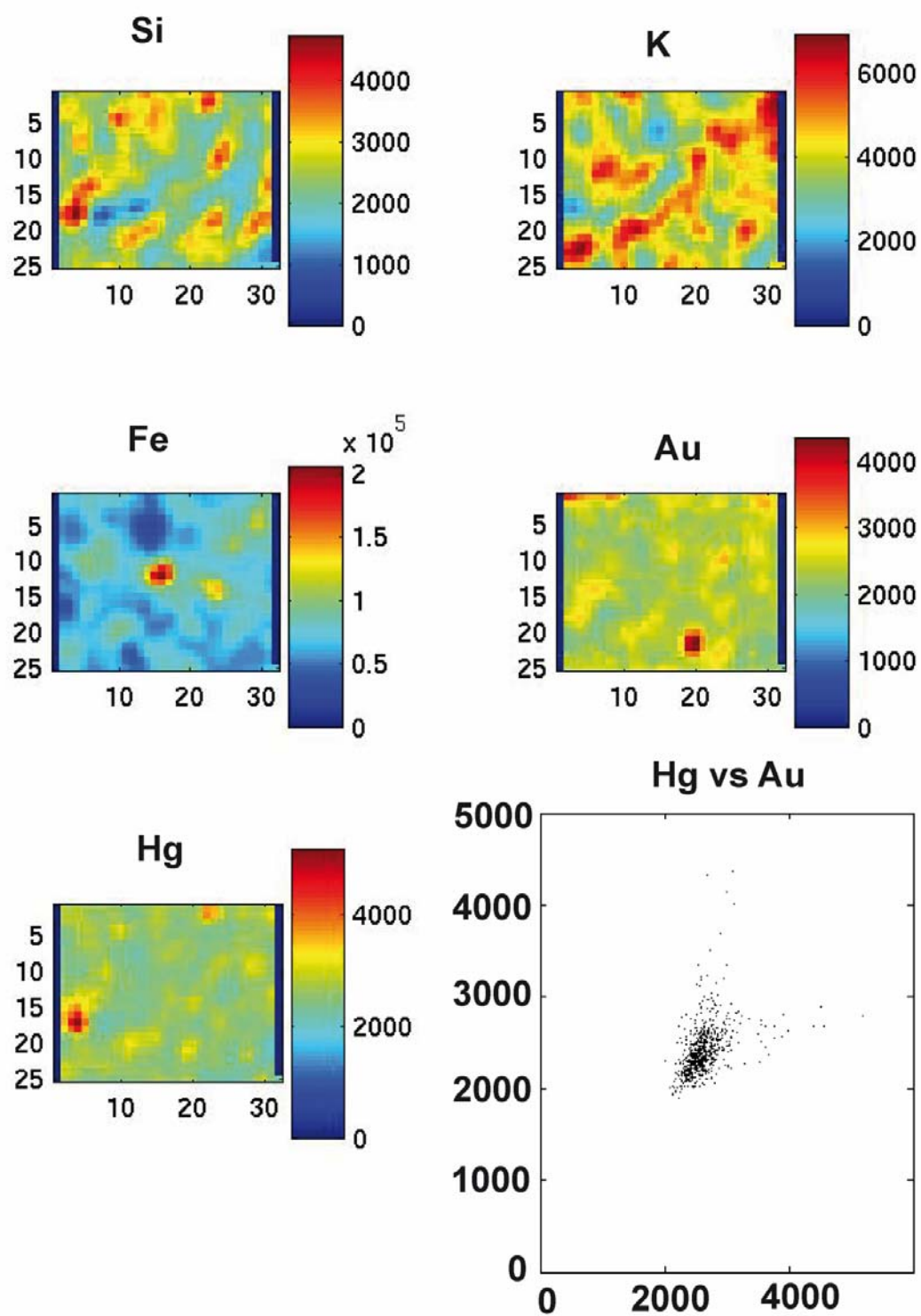


Figure 8

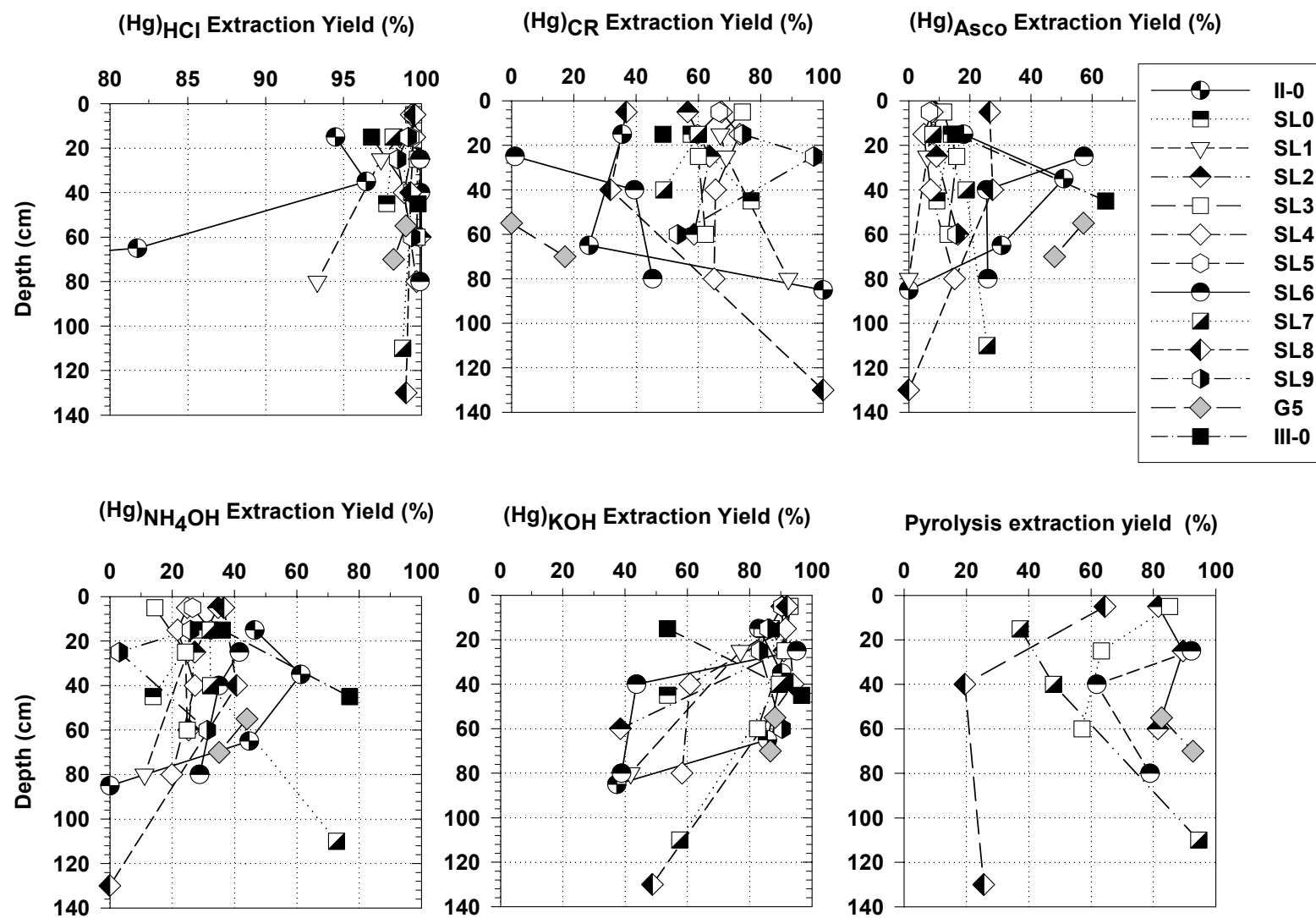


Table 1: Pearson correlation matrix (correlation coefficient (CC), P value (P) and number of samples (N)) of pristine soils extracted Hg, Hg extraction yields, Fe, Al, Clay size fraction, Fine silts, C and S for total and (a) HCl and ascorbate selective extractions, and (b) KOH and NH₄OH selective extractions.

Table. 1.a

	Statistics	[Hg]HCl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	(Hg)HCl (%)	[Fe]HCl (mg g^{-1})	[Al]HCl (mg g^{-1})	Clay (g/100g)	Silt (g/100g)	C (g/100g)	S (g/100g)
Hg tot ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CC	1.00	0.45	0.19	0.15	0.59	- 0.60	0.42	0.62
	P	1.E-41	3.E-03	2.E-01	3.E-01	9.E-05	7.E-05	7.E-03	2.E-05
	N	40	40	40	40	38	38	40	40
[Hg]HCl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CC		0.48	0.18	0.13	0.56	- 0.57	0.40	0.58
	P		2.E-03	3.E-01	4.E-01	3.E-04	2.E-04	1.E-02	9.E-05
	N		40	40	40	38	38	40	40
(Hg)HCl (%)	CC			0.25	0.16	0.38	- 0.44	0.31	0.28
	P			1.E-01	3.E-01	2.E-02	6.E-03	5.E-02	8.E-02
	N			40	40	38	38	40	40
[Fe]HCl (mg g^{-1})	CC				0.69	0.34	- 0.33	0.16	0.24
	P				8.E-07	4.E-02	4.E-02	3.E-01	1.E-01
	N				40	38	38	40	40
[Al]HCl (mg g^{-1})	CC					0.57	- 0.42	0.12	0.39
	P					2.E-04	9.E-03	5.E-01	1.E-02
	N					38	38	40	40
Clay (g/100g)	CC						- 0.80	0.37	0.80
	P						3.E-09	2.E-02	2.E-09
	N						38	38	38
Silt (g/100g)	CC							- 0.57	- 0.70
	P							2.E-04	1.E-06
	N							38	38
C (g/100g)	CC								0.47
	P								0.00251
	N								40

	[Hg]KOH ($\mu\text{g g}^{-1}$)	(Hg)KOH (%)	[Fe]KOH (mg g^{-1})	[Al]KOH (mg g^{-1})	Clay (g/100g)	Silt (g/100g)	C (g/100g)	S (g/100g)
Hg tot ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.89	0.32	0.33	0.37	0.59	- 0.60	0.42	0.62
	7.E-14	5.E-02	5.E-02	3.E-02	9.E-05	7.E-05	7.E-03	2.E-05
	38	38	36	36	38	38	40	40
[Hg]KOH ($\mu\text{g g}^{-1}$)		0.63	0.21	0.15	0.48	- 0.42	0.26	0.51
		2.E-05	2.E-01	4.E-01	3.E-03	1.E-02	1.E-01	1.E-03
		38	36	36	36	36	38	38
(Hg)KOH (%)			- 0.02	- 0.10	0.38	- 0.28	0.15	0.33
			9.E-01	6.E-01	2.E-02	1.E-01	4.E-01	4.E-02
			36	36	36	36	38	38
[Fe]KOH (mg g^{-1})				0.60	0.62	- 0.38	- 0.15	0.48
				1.E-04	1.E-04	2.E-02	4.E-01	3.E-03
				36	34	34	36	36
[Al]KOH (mg g^{-1})					0.68	- 0.48	0.16	0.50
					1.E-05	4.E-03	4.E-01	2.E-03
					34	34	36	36
Clay (g/100g)						- 0.80	0.37	0.80
						3.E-09	2.E-02	2.E-09
						38	38	38
Silt (g/100g)							- 0.57	- 0.70
							2.E-04	1.E-06
							38	38
C (g/100g)								0.47
								3.E-03
								40

Table. 1.b

	Statistics	[Hg]Asco ($\mu\text{g g}^{-1}$)	(Hg)Asco (%)	[Fe]Asco (mg g^{-1})	[Al]Asco (mg g^{-1})	Clay (g/100g)	Silt (g/100g)	C (g/100g)	S (g/100g)
Hg tot ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CC	0.77	0.21	0.40	0.35	0.59	- 0.60	0.42	0.62
	P	1.E-08	2.E-01	1.E-02	3.E-02	9.E-05	7.E-05	7.E-03	2.E-05
	N	39	39	40	40	38	38	40	40
[Hg]Asco ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CC		0.73	0.68	0.60	0.64	- 0.66	0.56	0.59
	P		2.E-07	2.E-06	5.E-05	2.E-05	9.E-06	2.E-04	8.E-05
	N		39	39	39	37	37	39	39
(Hg)Asco (%)	CC			0.62	0.51	0.39	- 0.35	0.37	0.32
	P			3.E-05	9.E-04	2.E-02	4.E-02	2.E-02	4.E-02
	N			39	39	37	37	39	39
[Fe]Asco (mg g^{-1})	CC				0.98	0.42	- 0.52	0.30	0.37
	P				3.E-27	8.E-03	7.E-04	6.E-02	2.E-02
	N				40	38	38	40	40
[Al]Asco (mg g^{-1})	CC					0.37	- 0.47	0.22	0.31
	P					2.E-02	3.E-03	2.E-01	5.E-02
	N					38	38	40	40
Clay (g/100g)	CC						- 0.80	0.37	0.80
	P						3.E-09	2.E-02	2.E-09
	N						38	38	38
Silt (g/100g)	CC							- 0.57	- 0.70
	P							2.E-04	1.E-06
	N							38	38
C (g/100g)	CC								0.47
	P								3.E-03
	N								40

	[Hg]NH4O H ($\mu\text{g g}^{-1}$)	(Hg)NH4 OH (%)	[Fe]NH4O H (mg g^{-1})	[Al]NH4O H (mg g^{-1})	Clay (g/100g)	Silt (g/100g)	C (g/100g)	S (g/100g)
Hg tot (ng g^{-1})	0.90	0.45	0.27	0.08	0.59	- 0.60	0.42	0.62
	2.E-15	4.E-03	1.E-01	6.E-01	9.E-05	7.E-05	7.E-03	2.E-05
	40	40	39	40	38	38	40	40
[Hg]NH4OH ($\mu\text{g g}^{-1}$)		0.74	0.31	0.08	0.70	- 0.70	0.65	0.71
		4.E-08	6.E-02	6.E-01	1.E-06	9.E-07	7.E-06	3.E-07
		40	39	40	38	38	40	40
(Hg)NH4OH (%)			0.23	0.06	0.68	- 0.68	0.67	0.67
			2.E-01	7.E-01	3.E-06	3.E-06	2.E-06	2.E-06
			39	40	38	38	40	40
[Fe]NH4OH (mg g^{-1})				0.64	0.06	- 0.24	0.23	0.15
				1.E-05	7.E-01	2.E-01	2.E-01	4.E-01
				39	37	37	39	39
[Al]NH4OH (mg g^{-1})					- 0.01	- 0.22	0.06	- 0.07
					9.E-01	2.E-01	7.E-01	7.E-01
					38	38	40	40
Clay (g/100g)						- 0.80	0.37	0.80
						3.E-09	2.E-02	2.E-09
						38	38	38
Silt (g/100g)							- 0.57	- 0.70
							2.E-04	1.E-06
							38	38
C (g/100g)								0.47
								3.E-03
								40

Table 2: Pearson correlation matrix (correlation coefficient (CC), P value (P) and number of samples (N)) of contaminated soils extracted Hg, Hg extraction yields, Fe, Al, Clay size fraction, Fine silts, C and S for total and (a) HCl and ascorbate selective extractions, and (b) KOH and NH₄OH selective extractions.

Table. 2.a

	Statistics	[Hg]HCl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	(Hg)HCl (%)	[Fe]HCl (mg g^{-1})	[Al]HCl (mg g^{-1})	Clay (g/100g)	Sand (g/100g)	C (g/100g)	S (g/100g)
Hg tot ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CC	1.00	0.22	- 0.29	- 0.34	- 0.52	0.50	- 0.09	- 0.08
	P	4.E-86	2.E-01	8.E-02	4.E-02	1.E-03	2.E-03	6.E-01	7.E-01
	N	37	37	37	37	37	37	37	37
[Hg]HCl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CC		0.22	- 0.30	- 0.35	- 0.52	0.50	- 0.09	- 0.08
	P		2.E-01	8.E-02	4.E-02	1.E-03	2.E-03	6.E-01	7.E-01
	N		37	37	37	37	37	37	37
(Hg)HCl (%)	CC			- 0.50	- 0.80	- 0.14	0.22	0.21	0.19
	P			2.E-03	3.E-09	4.E-01	2.E-01	2.E-01	3.E-01
	N			37	37	37	37	37	37
[Fe]HCl (mg g^{-1})	CC				0.86	0.37	- 0.32	- 0.14	- 0.08
	P				8.E-12	3.E-02	5.E-02	4.E-01	6.E-01
	N				37	37	37	37	37
[Al]HCl (mg g^{-1})	CC					0.42	- 0.41	- 0.11	- 0.07
	P					1.E-02	1.E-02	5.E-01	7.E-01
	N					37	37	37	37
Clay (g/100g)	CC						- 0.85	0.05	0.09
	P						4.E-11	8.E-01	6.E-01
	N						37	37	37
Sand (g/100g)	CC							- 0.38	- 0.41
	P							2.E-02	1.E-02
	N							37	37
C	CC								0.94
	P								2.1E-18
	N								37

	[Hg]KOH ($\mu\text{g g}^{-1}$)	(Hg)KOH (%)	[Fe]KOH (mg g^{-1})	[Al]KOH (mg g^{-1})	Clay (g/100g)	Sand (g/100g)	C (g/100g)	S (g/100g)
Hg tot ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.88	0.22	- 0.21	- 0.38	- 0.52	0.50	- 0.09	- 0.08
	2.E-12	2.E-01	2.E-01	2.E-02	1.E-03	2.E-03	6.E-01	7.E-01
	35	35	37	37	37	37	37	37
[Hg]KOH ($\mu\text{g g}^{-1}$)		0.55	- 0.20	- 0.29	- 0.46	0.52	- 0.27	- 0.25
		7.E-04	3.E-01	9.E-02	6.E-03	1.E-03	1.E-01	1.E-01
		35	35	35	35	35	35	35
(Hg)KOH (%)			0.01	0.18	- 0.04	0.26	- 0.40	- 0.34
			9.E-01	3.E-01	8.E-01	1.E-01	2.E-02	4.E-02
			35	35	35	35	35	35
[Fe]KOH (mg g^{-1})				0.54	0.37	- 0.29	0.00	0.04
				6.E-04	3.E-02	8.E-02	1.E+00	8.E-01
				37	37	37	37	37
[Al]KOH (mg g^{-1})					0.57	- 0.49	0.09	0.22
					2.E-04	2.E-03	6.E-01	2.E-01
					37	37	37	37
Clay (g/100g)						- 0.85	0.05	0.09
						4.E-11	8.E-01	6.E-01
						37	37	37
Sand (g/100g)							- 0.38	- 0.41
							2.E-02	1.E-02
							37	37
C								0.94
								2.E-18
								37

Table. 2.b

	Statistics	[Hg]Asco ($\mu\text{g g}^{-1}$)	(Hg)Asco (%)	[Fe]Asco (mg g^{-1})	[Al]Asco (mg g^{-1})	Clay (g/100g)	Sand (g/100g)	C (g/100g)	S (g/100g)
Hg tot ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CC	0.89	- 0.23	- 0.27	- 0.40	- 0.52	0.50	- 0.09	- 0.08
	P	1.E-13	2.E-01	1.E-01	2.E-02	1.E-03	2.E-03	6.E-01	7.E-01
	N	37	37	36	36	37	37	37	37
[Hg]Asco ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CC		0.12	- 0.34	- 0.45	- 0.53	0.48	0.04	0.02
	P		5.E-01	4.E-02	6.E-03	8.E-04	3.E-03	8.E-01	9.E-01
	N		37	36	36	37	37	37	37
(Hg)Asco (%)	CC			- 0.26	- 0.00	0.25	- 0.25	0.39	0.35
	P			1.E-01	1.E+00	1.E-01	1.E-01	2.E-02	3.E-02
	N			36	36	37	37	37	37
[Fe]Asco (mg g^{-1})	CC				0.85	0.30	- 0.32	- 0.10	- 0.03
	P				8.E-11	8.E-02	6.E-02	6.E-01	9.E-01
	N				36	36	36	36	36
[Al]Asco (mg g^{-1})	CC					0.56	- 0.53	0.06	0.17
	P					4.E-04	8.E-04	7.E-01	3.E-01
	N					36	36	36	36
Clay (g/100g)	CC						- 0.85	0.05	0.09
	P						4.E-11	8.E-01	6.E-01
	N						37	37	37
Sand (g/100g)	CC							- 0.38	- 0.41
	P							2.E-02	1.E-02
	N							37	37
C (g/100g)	CC								0.94
	P								2.E-18
	N								37

	[Hg]NH4O H ($\mu\text{g g}^{-1}$)	(Hg)NH4 OH (%)	[Fe]NH4O H (mg g^{-1})	[Al]NH4O H (mg g^{-1})	Clay (g/100g)	Sand (g/100g)	C (g/100g)	S (g/100g)
Hg tot (ng g^{-1})	0.96	0.10	- 0.15	- 0.27	- 0.52	0.50	- 0.09	- 0.08
	7.E-21	5.E-01	4.E-01	1.E-01	1.E-03	2.E-03	6.E-01	7.E-01
	37	37	37	37	37	37	37	37
[Hg]NH4O H ($\mu\text{g g}^{-1}$)		0.31	- 0.18	- 0.25	- 0.50	0.53	- 0.15	- 0.13
		6.E-02	3.E-01	1.E-01	1.E-03	8.E-04	4.E-01	4.E-01
		37	37	37	37	37	37	37
(Hg)NH4O H (%)			- 0.08	0.14	- 0.02	0.18	- 0.13	- 0.05
			7.E-01	4.E-01	9.E-01	3.E-01	5.E-01	8.E-01
			37	37	37	37	37	37
[Fe]NH4O H (mg g^{-1})				0.41	0.37	- 0.32	0.47	0.43
				1.E-02	2.E-02	5.E-02	3.E-03	7.E-03
				37	37	37	37	37
[Al]NH4O H (mg g^{-1})					0.46	- 0.44	0.23	0.33
					4.E-03	7.E-03	2.E-01	5.E-02
					37	37	37	37
Clay (g/100g)						- 0.85	0.05	0.09
						4.E-11	8.E-01	6.E-01
						37	37	37
Sand (g/100g)							- 0.38	- 0.41
							2.E-02	1.E-02
							37	37
C (g/100g)								0.94
								2.E-18
								37

Electronic figure captions and tables

Figure 1e: Total Hg, $(\text{Hg})_{\text{HCl/HNO}_3}$, $(\text{Hg})_{\text{residual}}$, $(\text{Hg})_{\text{Ascorbate}}$, $(\text{Hg})_{\text{NH}_4\text{OH}}$, and $(\text{Hg})_{\text{KOH}}$ extractions extraction yield (%) vertical profiles in nodules of pristine soils. Triangles refer to toposequence I, triangles up refers to surface nodules, and triangle down to deeper horizons III. Empty and grey filled colours refer to oxisol and ultisol, respectively. Filled triangles refer to sol matrix and hair-crossed symbols refer to nodules.

Figure 2e: C/N ratio (%) vertical profiles in pristine and contaminated soils.

Figure 1e.

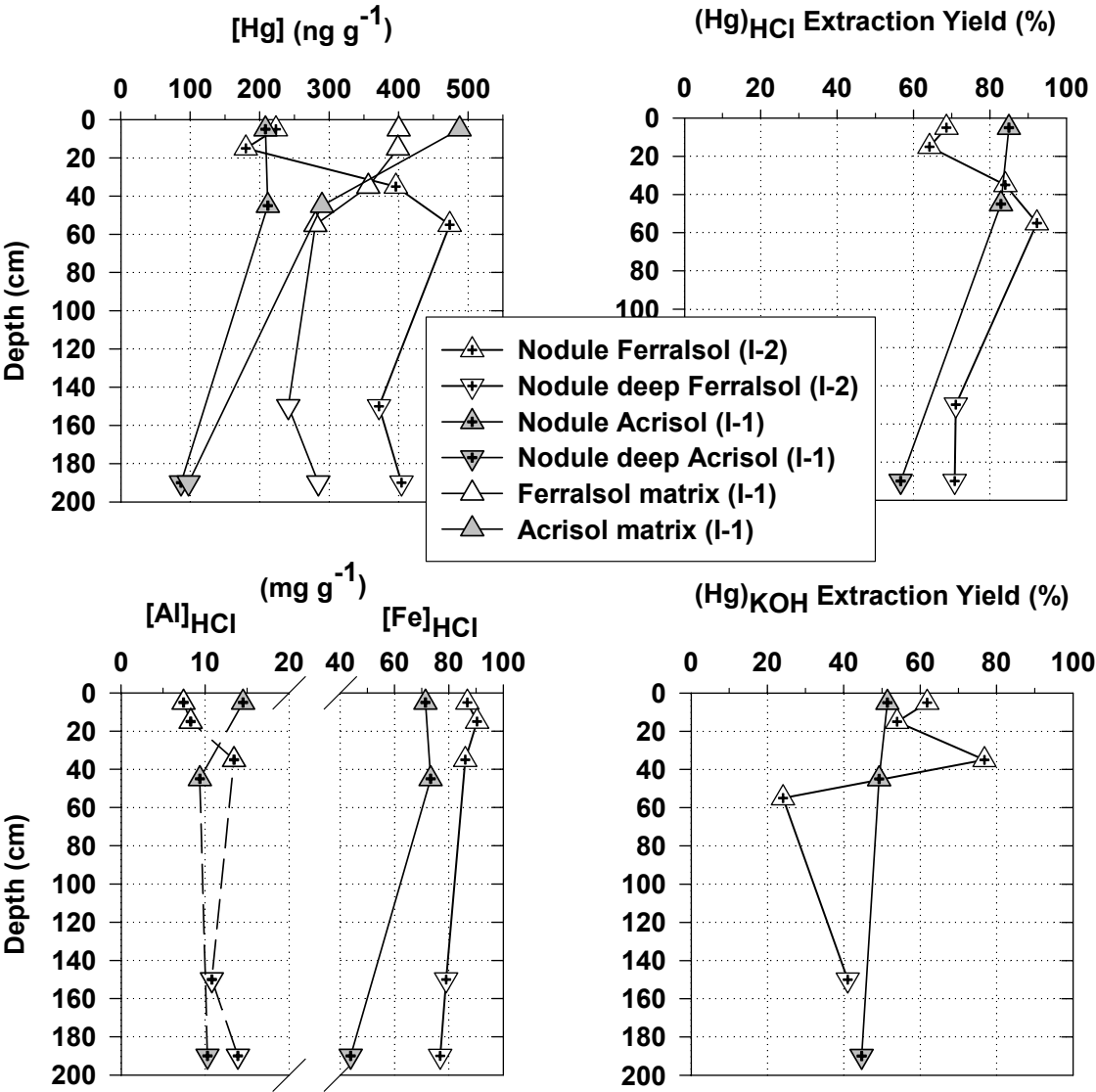


Figure 2e.

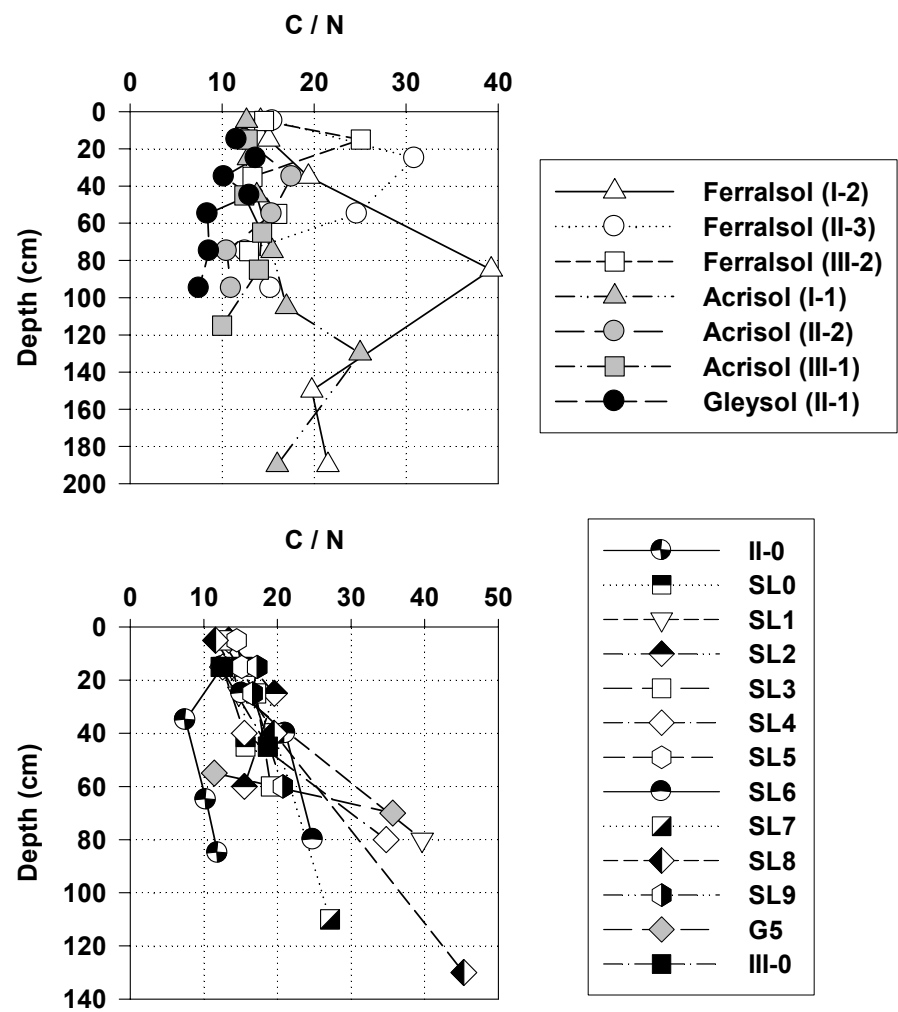


Table 1e: Percent recoveries of Hg in supernatant and solid residue for Certified materials CRM 7002, MESS-3 and sample I-1 (0-10 cm) for Ascorbate, NH₄OH , KOH and HCl/HNO₃ selective extractions.

	Ascorbate			NH ₄ OH		KOH			HCl/HNO ₃		
Sample	CRM 7002	MESS- 3	I-1 (0-10 cm)	CRM 7002	MESS- 3	CRM 7002	MESS- 3	I-1 (0-10 cm)	CRM 7002	MESS- 3	I-1 (0-10 cm)
Mean	98.8	68.7	60.4	102.1	93.5	106.5	96.4	87.9	101.0	114.9	109.5
Std. Error	12.3	13.4	5.31	9.57	10.9	13.6	5.45	3.27	6.46	19.1	9.70
Median	89.9	62.9	60.4	99.0	88.2	94.5	96.5	90.4	96.7	95.6	108.5
0.25 Perc.	75.5	55.6	53.5	90.3	80.4	90.5	89.3	83.7	96.7	91.0	95.7
0.75 Perc.	116.2	77.8	67.3	114.8	107.9	117.8	103.5	91.5	110.7	127.6	123.3
Size (N)	6	5	3	3	3	5	3.0	3	7	5	4

CHAPITRE III

**Mobilité du mercure à l'échelle du bassin versant et
méthylation du mercure dans les sols.**

Article III : Former gold mined soils as a source of methylmercury. Evidence from a small scale watershed of French Guiana

Résumé

Cette étude effectuée sur un petit bassin versant (1km²) en Guyane Française montre l'importance des sols miniers comme sites d'intense production et d'émission de monométhylmercure (MMHg). Le bassin versant étudié inclut une partie naturelle dominée par des oxisols (couverts de forêts primaires) et d'un bas fond anciennement orpaillé occupé par des sols hydromorphes. La Crique a été échantillonnée en trois points de prélèvements durant 14 événements pluvieux au début et au milieu de la saison des pluies en 2005 et 2006. Les résultats montrent que le Hg inorganique est piégé dans les oxisols, et n'est que faiblement relargué sous formes dissoutes et particulaires par l'ancien bas fond minier. Les concentrations en MMHg dissous et particulaire augment d'amont en aval, de l'exutoire d'un sous bassin versant « vierge » (moyennes = 0.016 ng L⁻¹ et 1.86 ng g⁻¹) et l'exutoire du bassin versant situé en aval incluant le flat (moyennes = 0.062 ng L⁻¹ et 9.59 ng g⁻¹). La source de MMHg a été localisée dans les sols hydromorphes remaniés de l'ancien flat minier où les conditions géochimiques sont favorables à la méthylation bactérienne. Dans la partie vierge située en amont, la pluie est la principale contribution. Les perturbations géomorphologiques engendrées par les procédés d'orpaillage ancien entraînent la formation de zones d'eau stagnante dont les conditions sont réductrices et où les concentrations aqueuse en ions sulfate, fer ferreux et carbone organique sont fortes. De plus, la contamination des sols en Hg, les déficiences d'écoulement des eaux stagnantes et superficielles favorisent la

production de MMHg. Les concentrations en MMHg les plus élevées ($> 0.8 \text{ ng L}^{-1}$) ont été mesurées dans les zones suboxiques (dans les eaux interstitielles et stagnantes) et ont été attribuées aux bactéries ferri- et sulfato-réductrices. Au cours des événements pluvieux de forte intensité, quand les zones saturées se connectent, les eaux stagnantes du bas fond anciennement orpaillé sont renouvelées provoquant des émissions de MMHg dissous par pulse dans la crique principale. Les plus grandes quantités de $(\text{MMHg})_D$ ont été mesurées au début de la saison des pluies après l'été sec.

Puisque l'orpaillage légal et clandestin est en expansion en Guyane française, une hausse des émissions de MMHg dissous et particulaire vers les réseaux hydrographiques est probable. Une telle hausse accentuerait la bioaccumulation du MMHg le long des chaînes trophiques qui présente un risque majeur pour les populations locales dont l'alimentation repose sur la consommation de poissons.

Mots clés : Mercure, méthylmercure, bassin versant tropical, mine d'or, eau de surface, oxisol, sol hydromorphe.

Former gold mined soils as a source of methylmercury:

Evidence from a small scale watershed of French Guiana

Stephane GUEDRON^{a,*}, Michel GRIMALDI^b, Catherine GRIMALDI^c, Daniel COSSA^d,
Delphine TISSERAND^a and Laurent CHARLET^a.

^a Environmental Geochemistry Group LGIT, Observatory of Earth and Planetary Sciences (OSUG), University of Grenoble-I/CNRS – BP53, F.38041 Grenoble, France.

^b UMR137, IRD-UPMC-UP12, Biodiversité et fonctionnement du sol, IRD, 32, avenue Henri Varagnat, F.93143 Bondy, France.

^c INRA, UMR1069 Sol Agronomie Spatialisation, Agrocampus Rennes, 65 rue de Saint Brieuc CS 84215, F.35042 Rennes France

^d Institut Français de recherche pour l'exploitation de la mer (IFREMER), Centre de Nantes, BP 21105, F.44311 Nantes cedex 03, France.

* Corresponding author:

Stephane GUEDRON

Environmental Geochemistry Group LGIT, Observatory of Earth and Planetary Sciences (OSUG), University of Grenoble-1/CNRS - Maison des Géosciences, 1381, rue de la Piscine - Domaine Universitaire - 38400 Saint-Martin-D'Hères France.

E-mail: stephane.guedron@obs.ujf-grenoble.fr

Tel : +33-4-7682-8011

Fax : +33-4-7682-8101

Abstract.

The present study done on a small scale watershed (1 km²) of French Guiana demonstrates that former gold mined sites produce and export large amounts of monomethyl-mercury (MMHg). The studied watershed includes a pristine area where oxisols dominate and a former gold mined flat where hydromorphic soils dominate. The creek was sampled on 3 points during 14 storm events at the beginning and the middle of the rainy season in 2005 and 2006. Inorganic Hg is retained in pristine soils and weakly released as dissolved and particulate forms in the former gold mining flat. Dissolved and particulate MMHg concentrations increased between the upstream outlet of the pristine sub watershed (mean = 0.016 ng L⁻¹ and 1.86 ng g⁻¹) and the outlet of the entire watershed, including the flat (mean = 0.062 ng L⁻¹ and 9.59 ng g⁻¹). The source of MMHg was identified in disorganized hydromorphic soils of the former gold mined flat where all geochemical conditions were favorable for bacteria methylation, while in the oxisol pristine part the rain was the main contributor of MMHg. The geomorphologic disturbance caused by the mining process leads to the formation of stagnant waters with reducing conditions and high contents of aqueous sulfate, ferrous iron and organic carbon. Furthermore, the Hg contamination of soils, the drainage deficiency of stagnant and interstitial soil waters lead to MMHg production. Larger dissolved MMHg concentrations (up to 0.8 ng L⁻¹) were monitored in the suboxic areas (e.g. in interstitial and stagnant waters) and were attributed to both iron and sulfate reducing bacteria. During rain events stagnant waters of the former gold mined flat are renewed when saturated areas are connected leading to pulse exports of concentrated dissolved MMHg in stream waters. Larger quantities of (MMHg)_D were monitored at the beginning of the rainy season after the dry summer. According to the current expansion of legal and illegal gold mining in French Guiana,

an increase in (MMHg)_D and (MMHg)_P emissions in the hydrographic network is expected, which will enhance MMHg bio-amplification and presents a threat to the local populations, whose diet relies on fish consumption.

Key-words: *Mercury, Methylmercury, Tropical watershed, Gold placers, Stream water, Oxisols, Hydromorphic soils.*

Introduction

Amazonian rivers are ecosystems in which biogeochemical characteristics promote the interconversion of various mercury species. In particular, low Eh and high temperature activate the reduction and methylation of divalent mercury (Hg^{II}) *via* biotic and/or abiotic reactions. The transformations of Hg^{II} to gaseous elemental mercury (Hg^0) (1) or to monomethyl-mercury (MMHg) (2), lead to the mercury volatilization or accumulation in the aquatic food web, respectively. The latter process induce significant toxic effects for Amerindian populations whose diet relies mainly on fish (3,4).

Mercury methylation has been mostly reported to occur in sediment and water columns at the oxiclines, i.e. where oxygen content drops sharply. Sulfate-reducing and/or ferri-reducing bacteria have been proposed to be the main methylating agents (2,5). The MMHg microbial production depends on the activity and structure of the bacterial community, on mercury and nutrient availability, and on the abundance of electron acceptors such as sulfate ions (5,6). Several authors indicate that dissolved MMHg concentrations in flooded environments are on the average four times greater than in natural lakes (7-9). Moreover, flooded vegetation and soils release both inorganic and organic Hg as well as large amounts of organic matter (OM) and nutrients, thereby stimulating microbial methylation activity (5,10). In summary, the conjunction of large quantities of Hg^{II} , propitious geochemical conditions (i.e., high temperature, low Eh, large organic matter content and dissolved reduced Fe), and intensive microbial activity promote mercury methylation. This situation prevails in the former gold mined flats (11) and particularly in the gold-mining districts of French Guiana, where a large amount of Hg has been used, and where high Hg concentrations are found in former gold mined flats (12-15). Because of their colloidal

organic and oxyhydroxides loads, the soils act as an important mercury sink (17,18). In addition, soil erosion of former gold mining sites is known to speed up mercury transfer to rivers, particularly during heavy rainfall events (16). Thus, the increase of Hg^{II} in creeks should enhance Hg stocks available for methylation.

In the present study we have evaluated the contribution of a former gold mined flat in comparison to a pristine sub-watershed through total Hg and MMHg inputs to the local surface water network. We have combined hydrological and geochemical studies to quantify the contribution of the various hydrological compartments (overland flow or groundwater flow) to the stream and focused on MMHg sources and parameters controlling Hg methylation (i.e., temperature, pH, redox potential, inorganic and organic complexing agent concentration).

Site, material and methods

Environment settings.

Location. The study site, the *Combat* Creek (CC) watershed, is located in French Guiana, South America (52°23'W, 4°35'N) (Fig. 1). The area is about 1 km² in surface area and is covered by tropical rain forest. The humid tropical climate is characterized by an annual average rainfall of 4000 mm (19). Precipitations mainly occur from December to July. May and June are the wettest months.

Bedrock. The CC watershed is located in the 'Amina series' of the Guiana Proterozoic shield consisting primarily of dark shist and thin sandstones (20). Vast gravel deposits from ancestral rivers within the valleys contained large quantities of placer gold, derived from the weathering of gold-quartz veins.

Soil cover. Soil distribution within the CC watershed is typical of French Guiana and is related to topographic position along the slopes (15,21). Oxisols are developed on the tops of the hills and steep upper- and middle-slopes, ultisols are on the foot-slopes, and hydromorphic soils are found at the bottom of local valleys and are referred to as “flats”. A large part of the studied watershed is considered to be pristine based on preserved soil profiles organization. Conversely, in the lowland, ancient ‘Long Tom’ sluices and gold bearing gravel heaps attest to the former gold mining activities dated from the early 1950’s. Moreover, we observed macroscopic Hg droplets in these gold mined hydromorphic soils during a prospective “panning”. These disorganized soils are dominantly sandy and covered by recent OM depositions.

Hydrology. The CC watershed is a sub-basin of the *Boulanger* River watershed (BR). The watershed outlet (Point III, Fig. 1) exhibits a permanent discharge, while a local spring is intermittent (Point I, Fig. 1), and exhibits a permanent flow only during the middle of the rainy season. Hill slopes are often steep (between 15 and 30%) and surface runoff is visible during strong rainfalls. In the former gold mined flat, the original relief has been disorganized and fractionated in a web of small creek tributaries and multiple stagnant water zones that are not always linked to each other or connected to the hydrographic network.

Sampling collection and conditioning.

Four points were monitored along the stream: a spring (Point I) which drains a small sub watershed and is considered as a stream source (SS), and two points located along the stream, in the upstream part (Point II) and downstream at the outlet of the former gold mined flat (Point III). An additional sampling station is located on the BR

(Point IV) (Fig.1). Rain and stream waters were sampled during and between fourteen rain events at the beginning (08, 09 and 12 December 2005, 08, 09 and 12 December 2006) and at the middle of the rainy season (24, 25, 27 and 30 May 2005, 18, 20, 21 and 25 June 2006). Moreover several superficial stagnant water areas of the former gold mined flat were sampled, as well as interstitial hydromorphic soil pore waters. Pluviometers were set up next to each stream water sampling point in order to measure rain quantity under forest cover and to collect throughfalls. At Point I, an additional pluviometer was set up outside the forest cover.

On the CC watershed, next to the three stream water monitoring points, soil profiles were sampled systematically along toposequences (Fig. 1), every 10 or 20 cm down to 1 to 2 meters using an auger. The toposequences next to Point II and Point III reached the gold mined flat. The soil samples were collected in sterile plastic bags.

Water sample collection and treatment were performed using ultra-clean techniques (22). All materials in contact with samples were acid-washed (5 days in 50% HNO_3 v/v, then 3 days in HCl 10 % v/v) and rinsed several times with Milli-Q[®] water before use. Aliquots for Dissolved Organic Carbon (DOC), total dissolved mercury ($(\text{HgT})_{\text{D}}$) and dissolved methylmercury ($(\text{MMHg})_{\text{D}}$) analysis were collected in FEP bottles and acidified (HCl 0.5 % v/v, Millipore Seastar) after filtration on Sterivex[®]-HV 0.45 μm sterile filters (23). Total particulate mercury ($(\text{HgT})_{\text{P}}$) and methylmercury ($(\text{MMHg})_{\text{P}}$) samples were obtained by filtration through hydrophilic Teflon[®] membranes with a 0.45 μm pore size (LCR, Millipore) and a 47 mm diameter (24).

Interstitial soil waters were sampled using Milli-Q[®] rinsed microporous polymer tube samplers (Rhizon[®] SMS, Rhizosphere Research Products). An interstitial soil water profile was sampled using dialysis membrane techniques (peepers) with a 0.45 μm HAWP membrane. Metacrylate peepers were first acid washed as described above,

filled with Milli-Q[®] water, and degassed with Hg free nitrogen during 15 days. The peepers were placed in a hydromorphic soil for 15 days for osmotic equilibration. The Eh profile was monitored several centimeters away from the peeper on the last day of equilibration just before the removal of the peepers. The sulfide-accumulating zone (SAZ) was identified with sulfide sensitive sellotape (fixed on the peeper), through the formation of a surface darkening Ti-S complex (25). Aliquots for (MMHg)_D, DOC, anions, sulfides and (Fe²⁺) were sampled in peeper cells every 3 cm and stored in FEP Teflon[®] bottles, as described above. All samples for major elements were filtered using 0.45 µm pore size PVDF membranes with a 22 mm diameter. Samples for cation analysis were acidified (HNO₃ 2 % v/v, Seastar), and samples for anion analysis were stored in polyethylene bottles and frozen until analysis. Particulate Organic Carbon (POC) samples were obtained through filtration GF/F[®] 0.7 µm (Whatman) pore size membrane with a 22 mm diameter.

Sampling analysis.

Soil analysis. Soil samples were freeze-dried, sieved, and the fraction < 2 mm was crushed to grain size smaller than 63 µm for Hg analysis. Total Hg concentrations ([HgT]) were determined by atomic absorption spectrophotometry after dry mineralization and gold amalgamation with an automatic mercury analyzer (Altec, Model AMA 254) with a relative precision of ± 10 % (26). Concentrations obtained for repeated analyses of standard reference materials (CRM) never exceed the range of concentration given for standards CRM 7002 (0.09 ± 0.012 µg g⁻¹) and MESS-3 (0.091 ± 0.008 µg g⁻¹). The analytical quality was assured by analyzing every sample twice. The measurement error is usually about 5% and always less than 10%. Detection limits (defined as three times the standard deviation (SD) of the blank) are 0.005 µg g⁻¹. Total soil organic carbon concentrations ([TSOC]) were determined by

dry combustion of an aliquot of the samples ground at 100 μm , using a Fisons[®] 1500CHN auto-analyzer.

Water analyses. Samples were analyzed for $[(\text{HgT})_{\text{D}}]$ and $[(\text{HgT})_{\text{P}}]$, $[(\text{MMHg})_{\text{D}}]$ and $[(\text{MMHg})_{\text{P}}]$ by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS) after conversion of all mercury species into Hg^0 (27), using a Tekran[®] (Model 2500) mercury detector. The principles of the methods used are from the Bloom and Fitzgerald (27) gold amalgamation method for $(\text{HgT})_{\text{D}}$, from the Liang et al. (28) ethylation method for $(\text{MMHg})_{\text{P}}$ and the Tseng et al. hydruation method for $(\text{MMHg})_{\text{D}}$ (29). $(\text{HgT})_{\text{P}}$ was performed after HCl/HNO_3 digestion in PFA Teflon reactors (10h at 70°C) (30). The detailed procedures are described elsewhere (31,32). The analytical quality was assured by analyzing several samples twice, and the measurement error was usually about 10 % and always better than 15% for $[(\text{HgT})_{\text{D}}]$, $[(\text{HgT})_{\text{P}}]$, and $[(\text{MMHg})_{\text{D}}]$ and always better than 30 % for $[(\text{MMHg})_{\text{P}}]$. $(\text{HgT})_{\text{D}}$ concentrations obtained for repeated analyses of standard reference materials never exceed the range of concentration given for the certified standard ORMS-3 ($12.6 \pm 1.1 \text{ pg g}^{-1}$). The detection limit for HgT_{D} was 0.05 ng L^{-1} . The detection limits were 0.01 ng L^{-1} and 0.05 ng g^{-1} for $(\text{MMHg})_{\text{D}}$ and $(\text{MMHg})_{\text{P}}$, respectively. No CRM are available for this type of analysis and these quantifications are performed after checking for possible interference with the internal spikes (31). Dissolved silica ($[\text{H}_4\text{SiO}_4^0]$) was determined by using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), and dissolved chloride, sulfate and nitrate ($[\text{Cl}^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ and $[\text{NO}_3^-]$) by using ionic chromatography. Dissolved ferrous iron ($[\text{Fe}^{2+}]$) and sulfide ($[\text{S}^{2-}]$) were measured on field with a Hach[®] DR/850 colorimeter. $[\text{DOC}]$ were determined using a Non Dispersive Infra-Red (NDIR) CO_2 spectrometer Shimatzu[®], after humid oxidation in a sodium persulfate solution at 100°C . $[\text{POC}]$ were determined by dry combustion of GF/F filters, using a

Fisons 1500 CHN autoanalyser. Eh, pH and conductivity were performed in situ using a WTW[®] 340i multi-parameter set. Creek flow were gauged using a C2 OTT[®] current meter set, a mobile decameter and vertical ladders, as described by Herschy (33).

Statistical treatment. Since most geochemical data were not normally distributed, we have listed in tables, as suggested by Webster (34), the 6 following parameters: the mean, the standard error of the mean (SEM), the median, 25th percentiles (25th perc.), 75th percentiles (75th perc.) and the number of observations (N). We also used non parametric tests, the Mann-Whitney rank sum test (*U* test), or the Kruskal-Wallis one way analysis of variance on ranks (*H* test) to compare two, or more than two sets of data, respectively. All statistical analyses were performed with Sigmastat[®].

Results

Total Hg in soils. In the pristine part of the watershed, soil [HgT] decreased with depth and along the slopes from oxisol to ultisol (Tab. 1) and were in the same range of concentration as recently reported values for French Guiana soils (0.01-0.50 µg g⁻¹) (15,35,36). [HgT] maxima were much higher (up to 5.47 µg g⁻¹) in the disorganized hydromorphic soils of the former gold mine flat, than in the soils from the pristine part. [HgT] median values of the soil surface layer increased significantly by a factor of 2.5 (*U* Test, P=0.006) from surface pristine soils to flat soils.

Major elements in water. Figure 2 illustrates the time variations of precipitations and stream water discharges during two representative events; one at the beginning of the rainy season (09 December 05) and the other in the middle of the rainy season (27 May 05). During the 09 December event, the precipitation was more progressive than during the 27 May one, where most of the precipitation occurred within ten

minutes. Water discharge responses were rapid and short, with low amplitude at Point I and Point II, progressive and lasting, with high amplitude at Point III (Fig. 2). No water flow was recorded at Point I at the beginning of the rainy season. Some of the major element concentrations varied with water discharge (Figs. 2 and 3). In particular, $[\text{H}_4\text{SiO}_4^0]$ and $[\text{Cl}^-]$ were together positively correlated and both decreased with increasing water discharge at each sampling point (Fig. 3). Along the stream, $[\text{H}_4\text{SiO}_4^0]$ and $[\text{Cl}^-]$ increased from Point I to Point III. The concentrations of both $[\text{H}_4\text{SiO}_4^0]$ and $[\text{Cl}^-]$ were larger at the beginning of the rainy season, for all sampling points than in the middle of the rainy season, where stream waters are more diluted by the larger precipitations.

Total Hg in waters. $[(\text{HgT})_{\text{D}}]$ and $[(\text{HgT})_{\text{P}}]$ measured in the pristine part of the watershed (Tab.2) are in the range of concentrations reported for larger Amazonian rivers (0.4 to 2.8 ng L^{-1} and 0.11 to 0.36 $\mu\text{g g}^{-1}$, for $[(\text{HgT})_{\text{D}}]$ and $[(\text{HgT})_{\text{P}}]$ respectively (37,41,42). The $[(\text{HgT})_{\text{D}}]$ and $[(\text{HgT})_{\text{P}}]$ monitored at the outlet of the watershed largely exceed the range of concentrations cited above. $[(\text{HgT})_{\text{D}}]$ in both throughfalls and rain were significantly larger than in stream water at Point I (U test, $P < 0.001$). The concentrations increased significantly downstream from Point I to Point III (H test, $P < 0.001$). At Point III $[(\text{HgT})_{\text{D}}]$ were in the same range of concentration as the BR (Point IV). Generally, $[(\text{HgT})_{\text{D}}]$ were higher (U test, $P < 0.05$) at the beginning (median=1.79 and 3.40 ng L^{-1} for Points II and III, respectively) than later in the rainy season (0.75 and 1.41 ng L^{-1}). $[(\text{HgT})_{\text{P}}]$ increased downstream from Point I to Point III (H test, $P < 0.001$) Finally, $[(\text{HgT})_{\text{P}}]$ monitored in BR (Point IV) were not significantly different than concentrations measured at Point II and III (Tab. 2). Specific fluxes of $(\text{HgT})_{\text{D}}$ were in the same range at the outlet of the sub-watershed pristine oxisol area

and at the outlet of the CC watershed (Tab. 3) while (HgT)_P specific fluxes are twice larger at the outlet of the CC watershed (*U* test, *P*=0.043).

Methylmercury in waters. The means [MMHg] to [HgT] ratios equal 2 % and 1 %, for the dissolved and the particulate phase respectively. The range of [(MMHg)_D] and [(MMHg)_P] recorded in stream waters is similar to that measured by several authors in large Amazonian rivers (0.02 to 0.24 ng L⁻¹ for (MMHg)_D), and especially in large French Guiana rivers (0.06-0.10 ng L⁻¹ and 3.24-5.40 ng g⁻¹ for (MMHg)_D and (MMHg)_P, respectively) (37,38). [(MMHg)_D] in rain samples were within the range of concentrations published for temperate regions (39). [(MMHg)_D] monitored in the rain were not significantly different than in throughfalls (*t* test, *P*=0.178) (Tab. 2). Conversely, [(MMHg)_D] was significantly lower in Point I stream waters than in throughfalls (*U* test, *P*=0.048). In stream waters, [(MMHg)_D] significantly increased downstream from Point I to Point III (*H* test, *P*< 0.001). BR [(MMHg)_D] (Point IV) ranged between Points II and III concentrations (Tab. 2). [(MMHg)_D] values were higher at the beginning than at the middle of the rainy season at all sampling points. At the middle of the rainy season, concentrations measured at Point I and II were very low (< 0.06 ng L⁻¹), often being under the detection limit of the analytical method (i.e. < 0.01 ng L⁻¹) (Fig. 4). Although the highest [(MMHg)_D] were found at Point III for low water conditions, large values were also monitored in other discharge conditions whatever the season. Similarly to what is observed for the aqueous phase, [(MMHg)_P] increased downstream more than 3 times from Point I to Point III (Tab. 2), while concentrations monitored on the BR (Point IV) were similar to those monitored at Points I and II. Specific aqueous total mercury fluxes were similar at the outlet of the CC watershed than at the outlet of the pristine sub-watershed, and specific fluxes for particulate mercury doubled over the same distance. Dissolved and particulate

(MMHg) fluxes were multiplied by 6 and 4 respectively (U tests, $P \leq 0.001$) for the dissolved and particulate phases respectively (Tab. 3). This shows that a specific source of MMHg exists in the former gold mined area. This is re-enforced by the striking feature showing the largest $[(\text{MMHg})_D]$ which are observed in pore and stagnant water area of the former gold mined flat, i.e. between Point II and Point III (Tab. 2). These high $[(\text{MMHg})_D]$ were associated with relatively high pH values (5 to 6), while pH values measured in stream waters at Points I and II ranged from 4 to 5. In these former gold mined flat hydromorphic soils, the largest $[(\text{MMHg})_D]$ was monitored with peepers in interstitial waters (Tab. 2). Along the vertical (MMHg)_D pore water concentration profile recorded in the hydromorphic soil, the largest concentrations were measured at the Eh transition area, above the soil/water interface in and above the SAZ (Fig. 5).

Discussion

Chemical tracers of mercury sources. The variations in the concentration of dissolved major elements discharging into the *Combat* Creek waters were consistent with previous studies in other of French Guiana small watersheds (40). In particular Cl^- and H_4SiO_4^0 are concentrated in soil groundwater by forest transpiration and mineral dissolution respectively, when the water residence time in soil increases. As a result, Cl^- or H_4SiO_4^0 can be used as hydrological tracers to distinguish between the contribution of rapid and diluted overland flow and slower and more concentrated groundwater. In order to identify the water flow path and then Hg sources, we computed the relative contribution of overland and groundwater flows using the median $[\text{Cl}^-]$ in throughfall (TF), $[\text{Cl}^-]_{\text{TF}} = 0.48 \text{ mg L}^{-1}$, as the overland pole, and the

$[Cl^-]$ in the stream flow source (SS) at low water level, $[Cl^-]_{SS} = 3.42 \text{ mg L}^{-1}$, as the groundwater pole. $[Cl^-]_{TF}$ do not show large variations ($0.48 \pm 0.20 \text{ mg L}^{-1}$) during the year, while $[Cl^-]_{SS}$ show larger variations within the rainy season ($3.40 \pm 1.31 \text{ mg L}^{-1}$) depending on the amplitude of the renewal of the groundwaters during the rainy season. Nevertheless, a ratio of 6 for these values allows to clearly distinguishing the two identified poles. Thus, at time t , the ratio between groundwater flow contribution and the total stream water flow (R) can be calculated as follows:

$$R = ([Cl^-]_t - [Cl^-]_{TF}) / ([Cl^-]_{SS} - [Cl^-]_{TF}).$$

Consequently, when R tends toward 1, the groundwater flow is the main contributor to the stream, while when R tends toward 0, the overland flow prevails. In the CC waters, the overland flow contribution clearly increased with discharge during storm events (Fig. 4). For the whole length of the stream, the hypothesis of a mix between both selected hydrological compartments (overland and groundwater flows) is more than plausible. Since R generally plots between 0.4 and 1, the groundwater contribution is larger than the overland flow contribution, but at the middle of the rainy season, the lower R reflects the increase in the overland flow contribution and/or a partial renewing of the deep groundwater.

Sources of inorganic mercury. : $[(HgT)_D]$ are clearly distinct in throughfall and in springs, with median concentrations of 3.98 and 0.94 ng L^{-1} , respectively (Fig. 4). Throughfall $[(HgT)_D]$ are within the range already observed elsewhere in French Guiana during 83 rain events ($2.34 \pm 0.27 \text{ ng L}^{-1}$) (43). In the pristine situation, $[(HgT)_D]$ at the spring outlet (Point I) is lower compared to throughfall water (Tab. 2). This can be explained by the $(HgT)_D$ adsorption on soil components during rain water percolation. The fast mercury adsorption kinetics on soil organic matter and minerals

is also evidenced by partitioning coefficients ($\log K_D = \log[(\text{HgT})_P] - \log[(\text{HgT})_D]$), ranging from 3.8 to 8.3, with a median value of 5.9), which is within the same range of values given in other tropical and temperate systems (37,44,45). Since $\log K_D$ values are high, and dissolution kinetics of tropical soil components is slow (46), and since the Hg rapidly forms strong surface complexes with soil components within the pH range observed in our watershed (47-51), suspended particles from soils act as sinks for Hg (52).

At Points II and III, higher $[(\text{HgT})_D]$ suggest an additional origin. The source appears to be more effective at the beginning of the rainy season and when the groundwater contribution prevails, since R are close to 1. Water percolating in the former gold mined flat is the most likely source. This interpretation is supported by the downstream increase of $[(\text{HgT})_P]$ in water and of $[\text{HgT}]$ in soils (Tab. 1 and 2). Thus, since soils of the pristine area act as a sink for Hg, soils of the gold mined flat act as a source of Hg. However, when reported per km² of watershed, the comparison of specific fluxes between the outlet of the pristine oxisol sub-watershed and the entire watershed outlet shows that the contribution of the former gold mined flat through $(\text{HgT})_D$ and $(\text{HgT})_P$ emissions, is not clear, since inorganic Hg exports from the gold mined flat are diluted in the stream waters of the entire watershed (Tab. 3).

Sources of methylmercury. Sources of $(\text{MMHg})_D$ cannot be explored on the basis of the model used for $(\text{HgT})_D$. The differences in $[(\text{MMHg})_D]$ between throughfall and stream source waters are too small to distinguish overland or groundwater flow contributions (Fig. 4). Due to steep slopes and absence of reducing conditions in the pristine oxisol area, the origins of the $[(\text{MMHg})_D]$ at Point I are from 3 possible sources: (i) rain, (ii) the leaching of canopy and litter fall, and (iii) litter decomposition

(53,54). The small difference between throughfall and rain (Tab. 2) suggests a slight contribution from the canopy. In addition, similar concentration in groundwater and throughfall indicated that the contribution of litter decomposition is not significant, and that MMHg is less retained by soil than total Hg.

From Point II to Point III, $[(\text{MMHg})_D]$ largely exceed concentrations of the pristine oxisol area. Additional sources are still to be identified. The largest MMHg concentrations were measured in the stagnant (Tab. 2) and interstitial waters of disorganized hydromorphic soils (Fig. 5) where suboxic or reducing conditions occur, promoting biotic and/or abiotic *in situ* mercury methylation. In these conditions iron-reducing as well as sulfate-reducing bacteria (IRB and SRB, respectively) are reported to be the main mercury methylators (55,56). In puddle stagnant waters, Eh, pH, DOC, sulfide, SO_4^{2-} , Fe^{2+} , $(\text{Hg})_D$ and HgT conditions are favorable for methylation (Tab. 4) (4,6,57-62). In the vertical $(\text{MMHg})_D$ profile established with peepers, the $[(\text{MMHg})_D]$ are the largest above the soil-water interface, where the redox potential increases from -200 mV to 0 mV (Fig. 5). An optimum $[(\text{MMHg})_D]$ was identified in both stagnant and interstitial waters near slightly negative or even zero Eh values (Fig. 6), which corroborates the observations made on lake sediment/water interfaces by several authors (5,60,63). The presence of large $[(\text{MMHg})_D]$ in the SAZ of the peeper profile is also consistent with the role of SRB in Hg methylation (Fig. 5). However, the highest $[(\text{MMHg})_D]$ was measured in the first 5 cm of the puddle stagnant water above the SAZ, i.e. where dissolved $[\text{Fe}^{2+}]$ were the largest. This feature suggests the implication of IRB in the methylation, according to the archetypal chemical change where microorganisms shift from FeOOH(s) to SO_4^{2-} as electron acceptor.

The origin of local isolated water puddles is attributed to the former mining activities which have strongly disturbed the flat topography. Indeed, the former 'Long Tom' stripe-mining process and the tapping of the stream, which was shifted laterally by miners along the flat, lead to a web of small creek tributaries and to multiple stagnant water areas that are not always connected to the hydrographic network. In these soil water and puddles, the residence time is enhanced. This point source of (MMHg)_D is therefore the additional contribution of MMHg through the stream flow suggested above.

Seasonal variations of stream waters [(MMHg)_D] are linked to the change in precipitation intensity. At the middle of the rainy season, intense precipitations dilute and renew stagnant waters and groundwaters faster than the dissolution of particulate OM and minerals (46), and methylation (59,64,65). Indeed, [(HgT)_D] are lower at the middle of the rainy season ($1.60 \pm 0.87 \text{ ng L}^{-1}$) in stagnant and interstitial waters of hydromorphic soils than at the beginning of the rainy season ($4.27 \pm 5.16 \text{ ng L}^{-1}$) (*U* test, $P < 0.01$). Similar observation have been made with DOC, the most important complexing ligand in surface waters in the absence of sulfide (6). Thus, as the pool of (HgT)_D is lower at the middle of the rainy season in hydromorphic soils, the bio-availability of Hg may decrease relatively (5,6). The lower pH of waters between the beginning and the middle of the rainy season also limits bacterial activity, Hg availability and, finally, methylation rates (5,60). Consequently, the conjunction of propitious geochemical conditions for mercury methylation are brought together during the dry season, when the stagnation of waters leads to water equilibration and the enhancement of dissolved species. Subsequently, at the beginning of the rainy season, during short rain events, (MMHg)_D is discharged by pulse when the water stagnant zones are renewed.

Finally, considering the entire watershed, contrarily to $(\text{HgT})_{\text{D}}$ and $(\text{HgT})_{\text{P}}$, the comparison of specific fluxes of MMHg between the outlet of the pristine oxisol sub-basin (Point I) and the entire basin (Point III) shows a large contribution by the former gold mined flat. $(\text{MMHg})_{\text{D}}$ and $(\text{MMHg})_{\text{P}}$ specific fluxes are respectively 6 and 4 times larger at Point III (Tab. 3). Moreover, as discussed previously for $(\text{HgT})_{\text{D}}$ and $(\text{HgT})_{\text{P}}$, specific fluxes do not reflect the real contribution of the flat since the inputs from the former gold mined flat are diluted by the overall pristine area contribution.

These results demonstrate that all anthropogenic activities that disturb bottom land soils and promote the stagnation of waters (or limit drainage) favour geochemical condition for Hg methylation. In addition, the presence of anthropogenic Hg from the former gold mining activities, even in its elemental form promotes the amount of MeHg produced and available for trophic webs. This has recently been observed by Dominique and co-workers, under experimental conditions simulating an Amazonian environment (66).

Acknowledgments

This research was supported mainly by the Région Guyane (à voir) and by the Boulanger Mine Company (CMB). We also thank Bernard Averty, Delphine Tisserand, Jennifer Harris, Noureddine Bousserhine, Genlis Gallifet and Dennis Lahondes for additional support and help for the realisation of this project.

References:

- (1) Peretyazhko, T.; Charlet, L.; Grimaldi, M. *Eur. J. Soil Sci.* **2005**, 0.
- (2) Boudou, A.; Maury-Brachet, R.; Coquery, M.; Durrieu, G.; Cossa, D. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 2448-2454.

- (3) Frery, N.; Maury-Brachet, R.; Maillot, E.; Deheeger, M.; Merona de, B.; Boudou, A. *Environ. Health Persp.* **2001**, 109, 449-456.
- (4) Mason, R. P.; Reinfelder, J. R.; Morel, F. M. M. *Water Air Soil Pollut.* **1995**, 80, 915-921.
- (5) Ullrich, S. M.; Tanton, T. W.; Abdrashitova, S. A. *Crit. rev. Environ. Sci. Technol.* **2001**, 31, 241-293.
- (6) Benoit, J. M.; Gilour, C. C.; Heyes, A.; Mason, R. P.; Miller, C. L. In *Biochemistry of environmentally important trace elements*; Cai, Y., Braids, O. C., Eds.; American Chemical Society: Washington DC, 2003; Vol. ACS symposium series 835, pp 262-297.
- (7) Porvari, P. *Sci. Total Environ.* **1995**, 175, 109-117.
- (8) Hall B.D.; V.L., S. L. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 5010-5021.
- (9) Roulet, M.; Guimaraes, J.-R. D.; Lucotte, M. *Water Air Soil Pollut.* **2001**, V128, 41-60.
- (10) Porvari, P.; Verta, M. *Water Air Soil Pollut.* **1995**, 80, 765-773.
- (11) Gray, J. E.; Hines, M. E.; Biester, H. *Appl. Geochem.* **2006**, 21, 1940-1954.
- (12) Biller, D. "Informal Gold mining and mercury pollution in Brazil," 1994.
- (13) Slowey, A. J.; Rytuba, J. J.; Brown, G. E. J. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 1547-1554.
- (14) Valenzuela, A.; Kostas, F. *Int. J. Surf. Min. Reclam. Env.* **2002**, 16, 2-23.
- (15) Guedron, S.; Grimaldi, C.; Chauvel, C.; Spadini, C.; Grimaldi, M. *Appl. Geochem.* **2006**, 21, 2010-2022.
- (16) Miller, J. R.; Lechler, P. J.; Bridge, G. *Water Air Soil Pollut.* **2003**, 148, 139-166.
- (17) Coquery, M.; Cossa, D.; Azemard, S.; Peretyazhko, T.; Charlet, L. *J. Phys. IV* **2003**, 107, 327-331.
- (18) Charlet, L.; Bosbach, D.; Peretyashko, T. *Chem. Geol.* **2002**.
- (19) Barret, J. *Illustrated Atlas of French Guyana (in French)*; 3rd ed.; French Guyana Publications: Cayenne, 2004.
- (20) Milési, J. P.; Egal, E.; Ledru, P.; Vernhet, Y.; Thiéblemont, D.; Cocherie, A.; Tegye, M.; Martel-Jantin, B.; Lagny, P. *Mining Res. Chron.* **1995**, 518, 5-58 (in French).
- (21) Boulet, R.; Grugiere, J. M.; Humbel, F. X. *Soil Sci.* **1979**, 1, 3-18 (in French).
- (22) Cossa, D.; Gobeil, C. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **2000**, 57, 138-147.
- (23) Parker, J. L.; Bloom, N. S. *Sci. Total Environ.* **2005**, 337, 253-263.
- (24) Cossa, D.; Coquery, M.; Gobeil, C.; Martin, J. In *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*; Baeyens, W., Ed., 1996; pp 229-247.
- (25) Jezequel, D.; Brayner, R.; Metzger, E.; Viollier, E.; Prevot, F.; Fievet, F. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* **2007**, 72, 420-431.

- (26) Roos-Barraclough, F.; Givelet, N.; Martinez-Cortizas, A.; Goodsite, M. E.; Biester, H.; Shotyk, W. *Sci. Tot. Environ.* **2002**, 292, 129-139.
- (27) Bloom, N. S.; Fitzgerald, W. F. *Anal. Chim. Acta* **1988**, 208, 151-161.
- (28) Liang, L.; Bloom, N. S.; Horvat, M. *Clin. Chem.* **1994**, 40, 602-607.
- (29) Tseng, C. M.; de Diego, A.; Pinaly, H.; Amouroux, D.; Donard, O. F. X. *J. Anal Atom Spectro.* **1998**, 13, 755-764.
- (30) Coquery, M.; Cossa, D.; Sanjuan, J. *Marine Chem.* **1997**, 58, 213-227.
- (31) Cossa, D.; Averty, B.; Bretaudeau, J.; Senard, A. S. *Dissolved mercury speciation in marine waters. Analysis methods in marine environment*. Ifremer and French Ecology, Durable Development Ministry., 2003 (in French).
- (32) Cossa, D.; Coquery, M.; Nakhle, K.; Claisse, D. *Total mercury and monomethylmercury analysis in marine organisms and sediments. Analysis methods in marine environment*, Ifremer and French Ecology, Durable Development Ministry., 2002 (in French).
- (33) Herschy, R. W. *Streamflow Measurement*, First edition ed.; Elsevier Applied Science, 1995.
- (34) Webster, R. *Eur. J. Soil Sci.* **2001**, 52, 331-340.
- (35) Grimaldi, M.; Gaudet, J. P.; Grimaldi, C.; Melieres, M. A.; Spadini, L. In *Mercury in French Guiana research Program. Final report, part one: the region of Saint Elie and the Petit Saut reservoir.*; CNRS, Ed.; CNRS-PEVS, 2001; pp 5-15 (in French).
- (36) Richard, S.; Arnoux, A.; Cerdan, P.; Reynouard, C.; Horeau, V. *Water Air Soil Poll.* **2000**, 124, 221-244.
- (37) Muresan, B.; University of Bordeaux I: PhD Thesis, 2006; p 264.
- (38) Roulet, M.; Lucotte, M.; Dolbec, J.; Gogh, Y. F.; Pelaja, J. R. P. In *5th International Conference Mercury as a Global Pollutant*; Barbosa. J.P, Melamed R., Villas-Boas R. ed.: Rio de Janeiro, Brazil, 1999.
- (39) Lawson, N. M.; Mason, R. P. *Water Res.* **2001**, 35, 4039-4052.
- (40) Grimaldi, C.; Grimaldi, M.; Millet, A.; Bariac, T.; Boulègue, J. *Hydrol. Process.* **2004**, 18, 93-106.
- (41) Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Rheault, I.; Tran, S.; De Freitas Gog, Y. G.; Farella, N.; Souza do Vale, R.; Sousa Passos, C. J.; De Jesus de Silva, E.; Mergler, D.; Amorim, M. *Sci. Total Environ.* **1998**, 213, 203-211.
- (42) Lechler, P. J.; Miller, J. R.; Lacerda, L. D.; Vinson, D.; Bonzongo, J.-C.; Lyons, W. B.; Warwick, J. J. *Sci. Total Environ.* **2000**, 260, 87-96.
- (43) Muresan, B.; Cossa, D.; Richard, S.; Burban, D. *Sci. Total Environ.* **2007**, in Press.
- (44) Moran, S. B.; Yeats, P. A.; Balls, P. W. *Conti. Shelf Res.* **1996**, 16, 397-408.
- (45) Lindstrom, M. *Ecol. Modell.* **2001**, 136, 81-93.
- (46) Malengreau, N.; Sposito, G. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, 61, 4297-4307.

- (47) Sarkar, D.; Essington, M. E.; Misra, K. C. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2000**, *64*, 1698-1975.
- (48) Sarkar, D.; Essington, M. E.; Misra, K. C. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1999**, *63*, 1626-1636.
- (49) Tiffreau, C.; Lutzenkirchen, J.; Behra, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *172*, 82-93.
- (50) Kim, C.; Rytuba, J. J.; Brown, J. G. E. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *271*, 1-15.
- (51) Henry, E. A.; Jacobs, L. A.; Klein, S.; Bigham, G. N. In *14th Annual meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry*; Houston, Texas, 1993.
- (52) Oliveira, S. M. B.; Melfi, A. J.; Fostier, A. H.; Forti, M. C.; Favaro, D. I. T.; Boulet, R. *Water Air Soil Poll.* **2001**, *26*, 321-337.
- (53) Glass, G. E.; Sorensen, J. A. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3303-3312.
- (54) Hall, B. D.; Louis, V. L. S. *Environ. Sci. Tech.* **2004**, *38*, 5010-5021.
- (55) Barkay, T.; Gillman, M.; Turner, R. *Appl. Environ. Microbiol.* **1997**, *63*, 4267-4271.
- (56) Fleming, E. J.; Mack, E. E.; Green, P. G.; Douglas, C. N. *Appl. Environ. Microbiol.* **2006**, *72*, 457-464.
- (57) Schuster, E. *Water Air Soil Poll.* **1991**, *56*, 667-680.
- (58) Schaefer, J. K.; Letowski, J.; Barkay, T. *Geomicrobiol. J.* **2002**, *19*, 87-102.
- (59) Bisogni, J. J.; Lawrence, A. W. *J. Water Pollut. Control Fed.* **1975**, *47*, 135-152.
- (60) Birkett, J.; Lester, J. *Proc. R. Soc. A* **2005**, *461*, 1335-1355.
- (61) Benoit, J.; Gilmour, C.; Mason, R.; Heyes, A. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 951-957.
- (62) Stein, E. D.; Cohen, Y.; Winer, A. M. *Crit. Rev. Sci. Total Environ.* **1996**, *26*, 1-43.
- (63) Muresan, B.; Cossa, D.; Jezequel, D.; Prevot, F.; Kerbellec, S. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* **2007**, *72*, 472-484.
- (64) Guimaraes, J. R. D.; Meili, M.; Hylander, L. D.; Silva, E. d. C. e.; Roulet, M.; Mauro, J. B. N.; de Lemos, R. A. *Sci. Total Environ.* **2000**, *261*, 99-107.
- (65) Langley, D. G. *J. Water Pollut. Control Fed.* **1973**, *45*, 44-51.
- (66) Dominique, Y.; Muresan, B.; Duran, R.; Richard, S.; A., B. *Environ. Sci. Tech.* **2007**, *10.1021/es070268r*.

Figure captions and tables

- Figure 1. The Combat creek watershed study site map. Water and soil sampling locations.
- Figure 2. Water discharge, cumulated rain, $[(\text{H}_4\text{SiO}_4^0)]$ and $[(\text{Cl}^-)]$ versus time during the 25 May 2005 (filled symbols) and 09 Decemeber 2005 (empty symbols) rain events at the 3 sampling points (Point I: circles; Point II: squares; Point III: triangles)
- Figure 3. Dissolved $[\text{Cl}^-]$ versus water flow ($R^2 = 0.36, 0.28$ and 0.29 , for point I, II and III respectively), and dissolved $[\text{H}_4\text{SiO}_4^0]$ versus $[\text{Cl}^-]$ ($R^2 = 0.04, 0.54$ and 0.76 , for point I, II and III respectively) sampled during and out of rain events at the 3 sampling points (Point I: circles; Point II: squares; Point III: triangles) at the beginning (empty symbols) and the middle (filled symbols) of the rainy season, respectively. Linear regressions are calculated for all data of each sampling point.
- Figure 4. $[(\text{HgT})_D]$ and $[(\text{MMHg})_D]$ versus R (Point I: circles; Point II: squares; Point III: triangles) at the beginning (empty symbols) and the middle (filled symbols) of the rainy season, respectively. Mean concentration and standard deviation error bars of throughfall (TF) pole (circle crossed) and of stream flow source (SS) pole (X-hair in sample location symbol for each Point).
- Figure 5. $[(\text{MMHg})_D]$ (ng L^{-1} ; filled squares), $[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1} ; empty triangles), $[\text{SO}_4^{2-}]$ (mg L^{-1} ; filled circles), and Eh (crosses) vertical profiles and sulfide-accumulating zone (SAZ, gray color) of the superficial puddle and interstitial water of a hydromorphic soil sampled with peepers in the former gold mined area between Point II and III, at the beginning of the rainy season. Eh profile was measured a few cm away from the peeper, on the last day of equilibration.
- Figure 6. $[(\text{MMHg})_D]$ versus Eh of interstitial soil waters. Symbols represent soil (crossed symbols) and superficial puddle waters sampled at Point I (circles) and in the former gold mined area between Point II and III (triangles), at the beginning (empty symbols) and middle (filled symbols) of the rainy season.

Figure 1

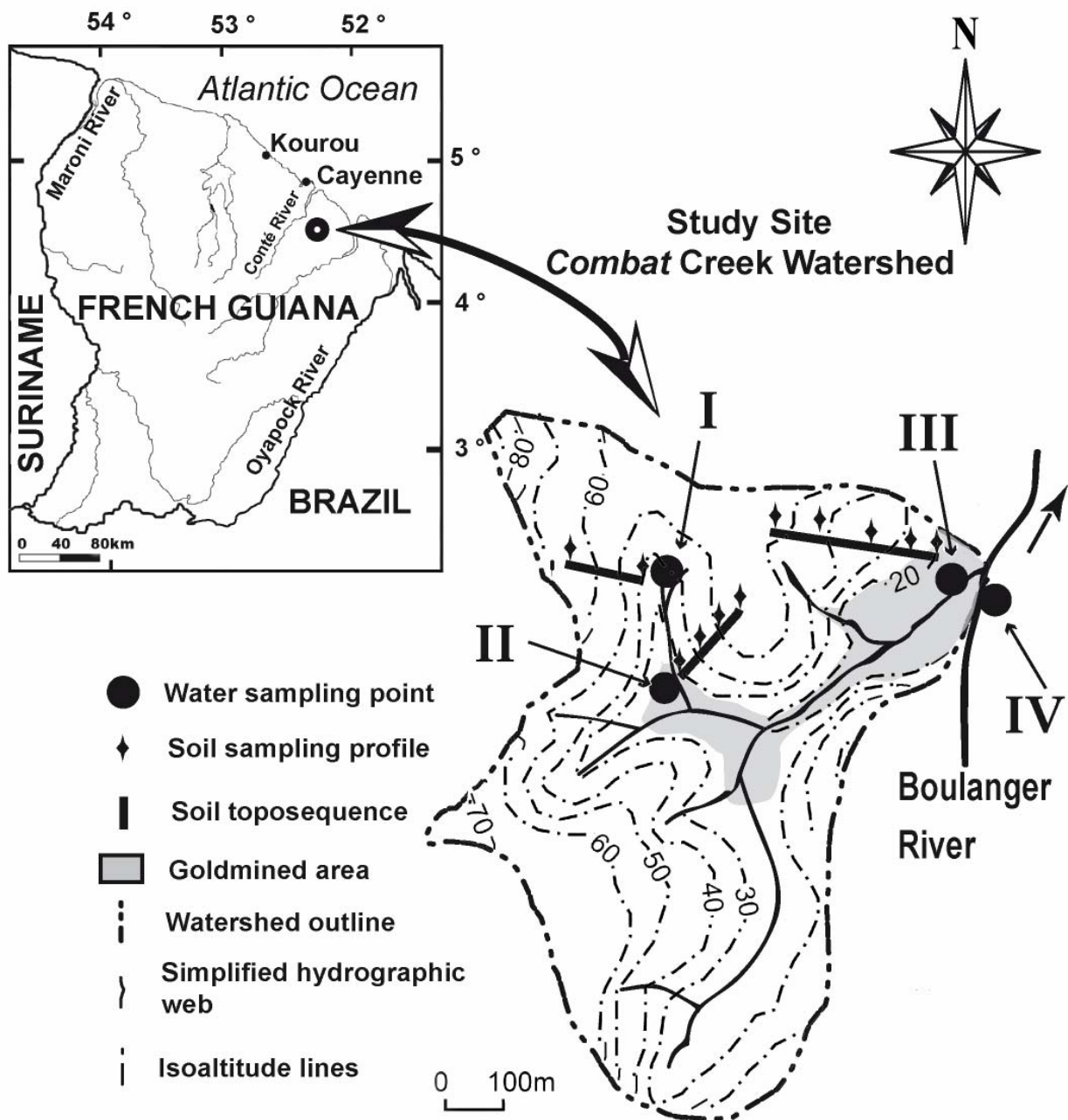


Figure 2

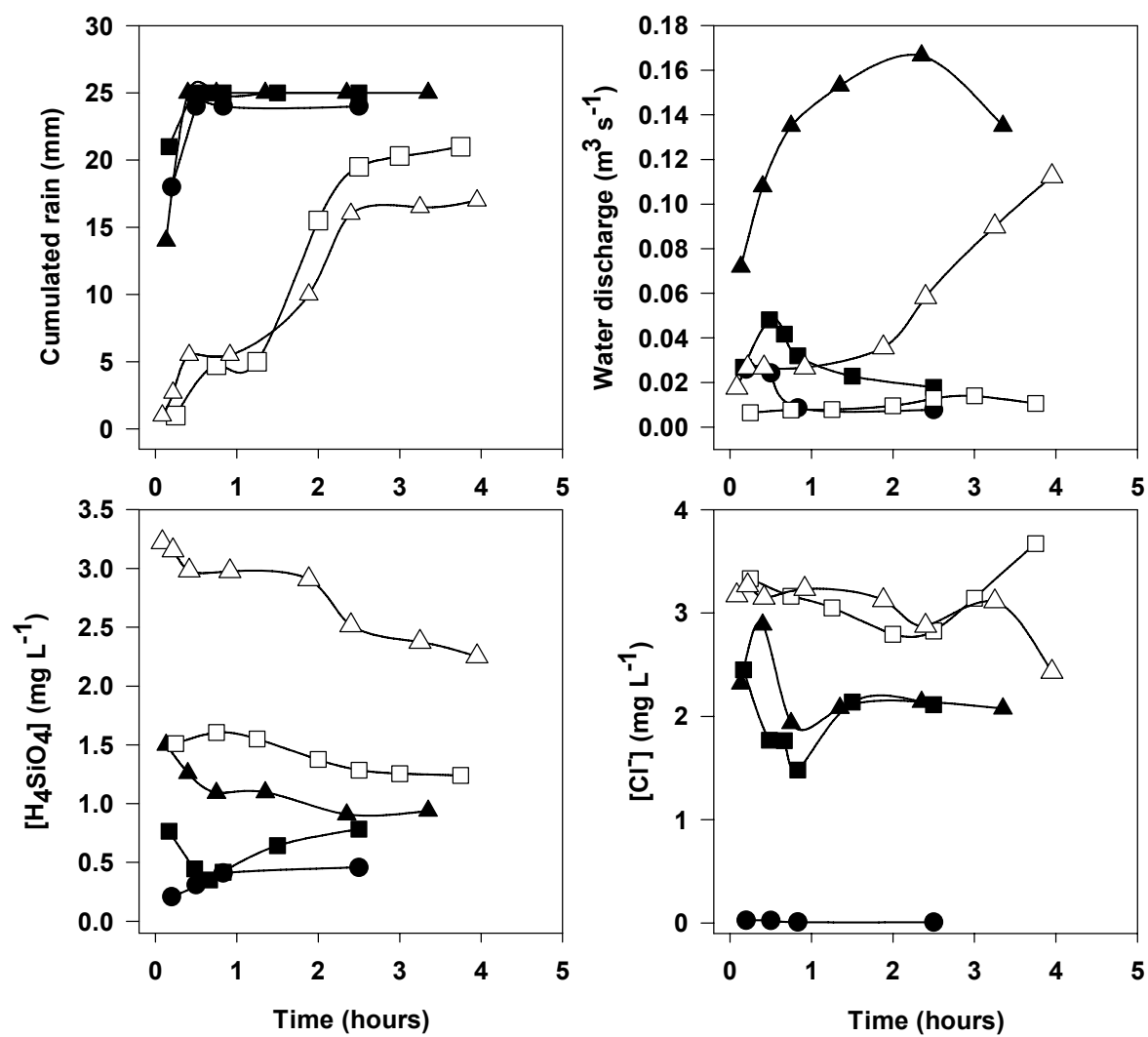


Figure 3

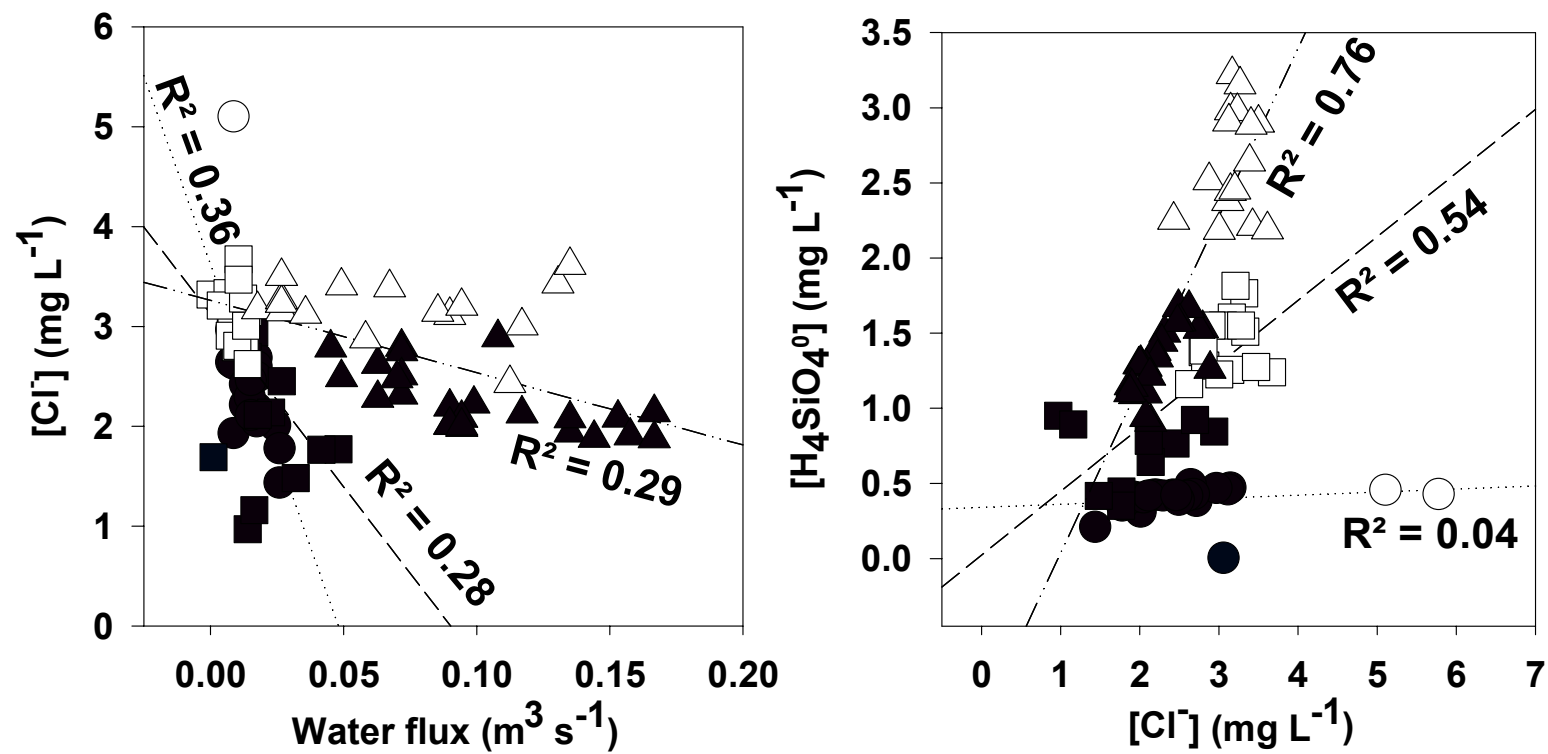


Figure 4

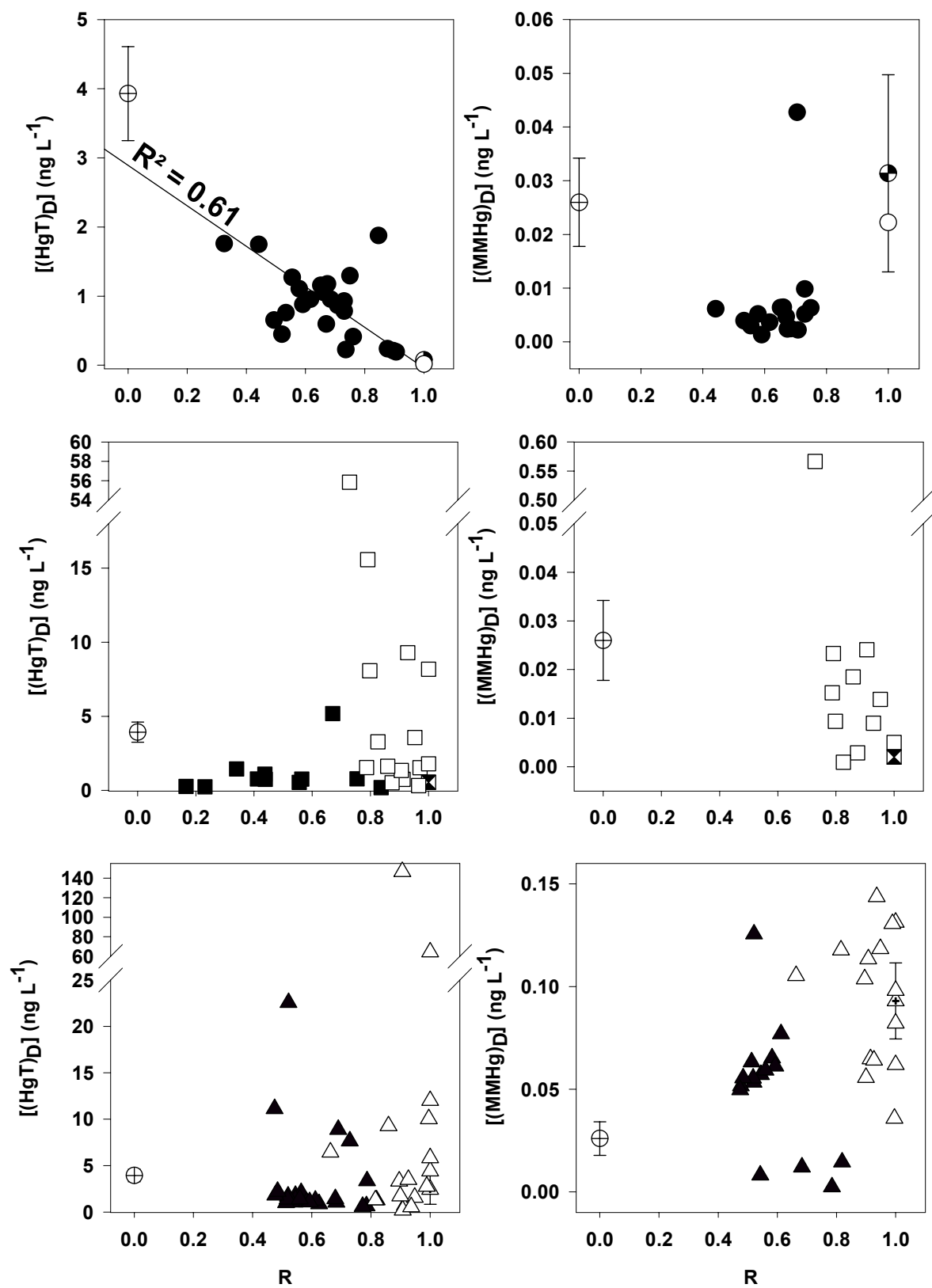


Figure 5

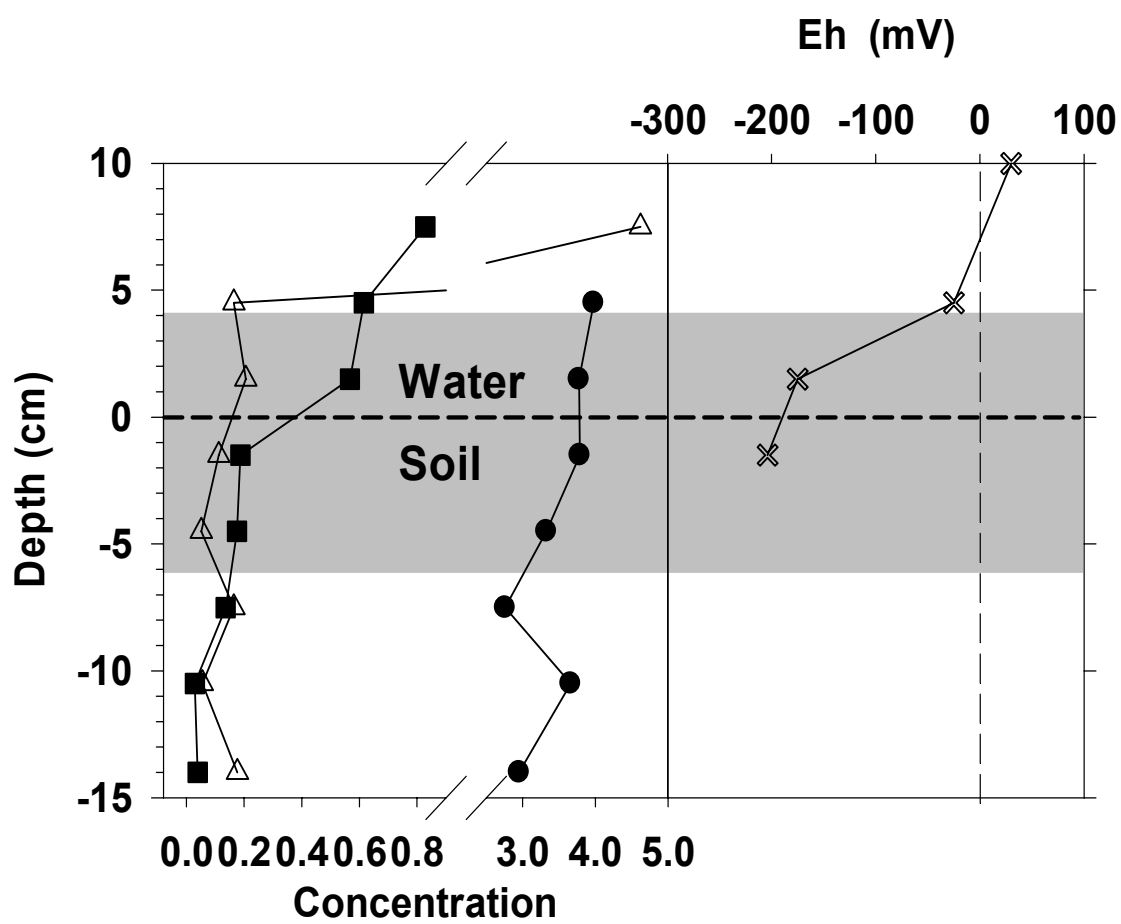


Figure 6

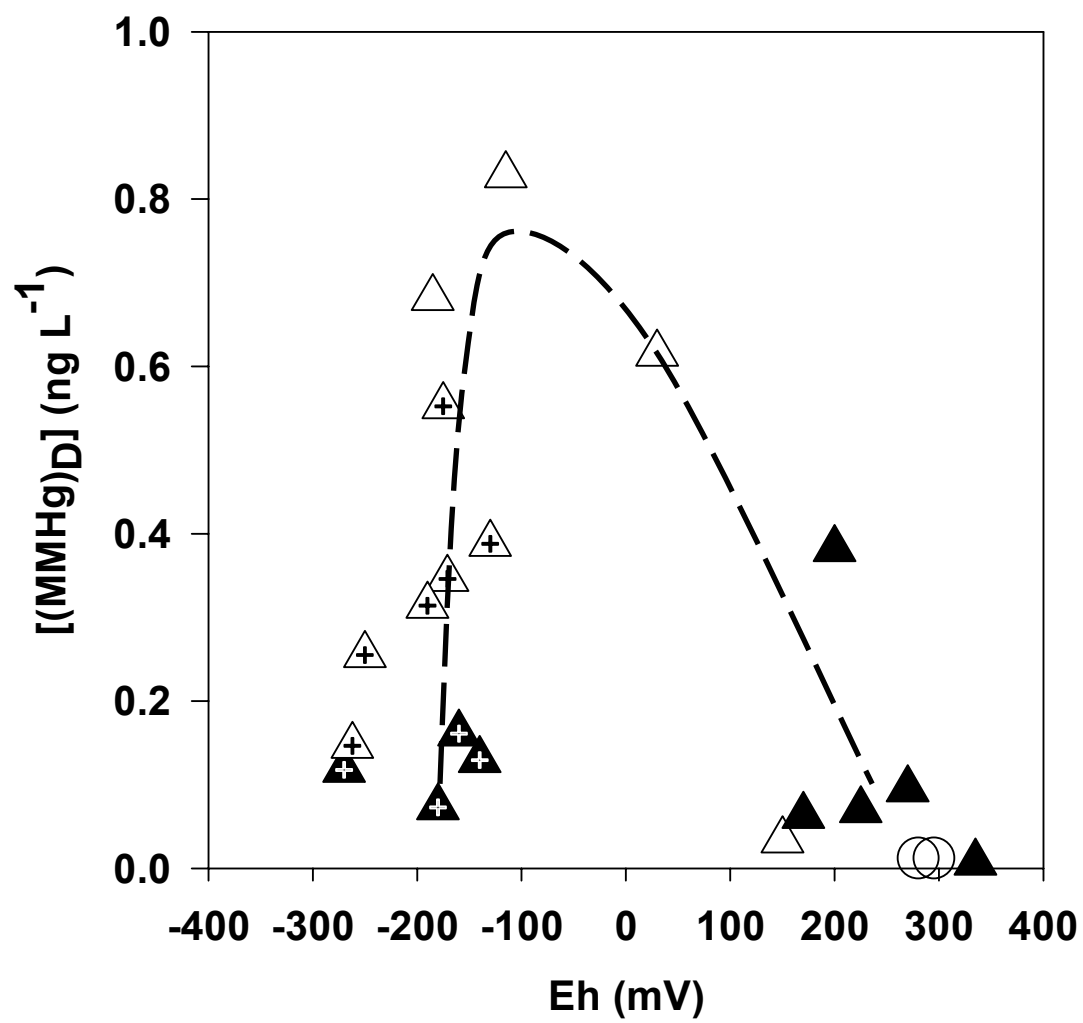


Table 1 HgT median, standard error of the mean (SEM), median, 25th and 75th percentiles, and sampling size (N) for different type of soils.

Soil type	Soil depth	Mean	(SEM)	Median	25 th perc.	75 th perc.	(N)
Oxisol (pristine slopes)	0-50 cm	366	39	345	309	380	6
	> 50 cm	379	27	418	315	423	5
Ultisol (pristine slopes)	0-50 cm	254	74	204	170	350	3
	> 50 cm	96	43	73	44	152	3
Hydromorphic soil (contaminated flat)	0-50 cm	1311	353	821	454	1403	16
	> 50 cm	1012	259	748	277	1341	16

Table 2. (HgT)_D, (HgT)_P, (MMHg)_D, and (MMHg)_P mean, SEM, median, 25th and 75th percentiles, and sampling size in rain, throughfalls, stream waters and in stagnant waters and interstitial hydromorphic soil waters. Subscript 1 relates to single location of the gold mined flat between 1 and 10 cm for stagnant waters and 0 to 15 cm for interstitial waters, and subscript 2 relates to various locations in the goldmine flat.

Sampling location	[(HgT) _D] (ng L ⁻¹)						[(HgT) _P] (μg g ⁻¹)						[(MMHg) _D] (ng L ⁻¹)						[(MMHg) _P] (ng g ⁻¹)					
	Mean	SEM	Median	25 th perc.	75 th perc.	N	Mean	SEM	Median	25 th perc.	75 th perc.	N	Mean	SEM	Median	25 th perc.	75 th perc.	N	Mean	SEM	Median	25 th perc.	75 th perc.	N
Rain (Point I)	4.63	0.74	4.83	3.31	5.63	6							0.011	0.003	0.010	0.005	0.013	6						
Throughfall (Point I)	3.93	0.68	3.98	2.12	4.90	10							0.026	0.008	0.017	0.012	0.037	10						
Stream water (Point I)	0.98	0.13	0.94	0.45	1.21	23	0.53	0.13	0.25	0.09	0.74	28	0.016	0.004	0.006	0.004	0.019	23	1.86	0.37	1.84	0.70	2.58	16
Stream water (Point II)	2.77	0.75	1.34	0.69	3.35	17	0.82	0.17	0.61	0.30	0.83	24	0.048	0.033	0.009	0.002	0.024	17	0.75	0.67	0.75	0.09	1.42	2
Stream water (Point III)	4.78	1.46	1.75	1.16	3.50	52	1.99	0.94	0.88	0.62	1.08	42	0.062	0.005	0.056	0.042	0.081	52	9.59	1.28	6.802	5.32	11.71	44
Stream water (Point IV)	4.94	3.43	1.67	1.29	6.14	5	1.42	0.33	1.51	0.73	1.82	8	0.025	0.004	0.024	0.020	0.029	5	2.67	1.33	1.69	0.93	1.98	8
Stagnant water (Pristine)	3.11	1.25	1.70	1.23	3.98	6							0.007	0.002	0.005	0.004	0.013	6						
Stagnant water ¹ (Mined flat)						3							0.670	0.080	0.615	0.579	0.775	3						
Stagnant water ² (Mined flat)	2.01	0.40	2.01	0.95	2.69	8							0.243	0.098	0.082	0.048	0.499	8						
Interstitial water ¹ (Mined flat)						5							0.113	0.034	0.136	0.037	0.178	5						
Interstitial water ² (Mined flat)	5.49	1.65	2.34	2.18	6.24	11							0.231	0.047	0.161	0.121	0.338	11						

Table 3. (HgT)_D, (HgT)_P, (MMHg)_D, and (MMHg)_P mean specific fluxes, SEM, median specific fluxes, 25th and 75th percentiles, and sampling size in stream waters at the outlet of the pristine oxisol sub-watershed and the entire watershed.

	[(HgT) _D] (μg s ⁻¹ km ⁻²)						[(HgT) _P] (μg s ⁻¹ km ⁻²)						[(MMHg) _D] (ng s ⁻¹ km ⁻²)						[(MMHg) _P] (ng s ⁻¹ km ⁻²)					
Sampling location	Mean	SEM	Median	25 th perc.	75 th perc.	N	Mean	SEM	Median	25 th perc.	75 th perc.	N	Mean	SEM	Median	25 th perc.	75 th perc.	N	Mean	SEM	Median	25 th perc.	75 th perc.	N
Point I (surface 0.12 km ²)	0.15	0.032	0.11	0.049	1.6	27	1.45	0.52	0.52	0.13	1.7	26	0.30	0.67	0.67	0.36	1.1	17	4.2	0.96	3.5	2.2	5.4	12
Point III (surface 1.27 km ²)	0.63	0.28	0.12	0.062	0.27	42	2.9	1.2	1.1	0.45	2.8	41	0.51	4.2	4.2	1.5	6.2	32	21.6	3.8	14	4.8	26	37

Table 4. pH, Eh (mV), [Fe²⁺], [S²⁻], [DOC], [NO₃⁻], and [SO₄²⁻] mean, SEM, median, 25th and 75th percentiles, and sampling size for stagnant water and interstitial waters of the former gold mined flat.

	Stagnant water (puddle)						Interstitial water (-10cm)					
	Mean	SEM	Median	25 th perc.	75 th perc.	N	Mean	SEM	Median	25 th perc.	75 th perc.	N
pH	5.0	0.14	5	4.9	5.1	6	4.6	1.2	4.5	4.3	4.8	11
Eh (mV)	150	43	170	108	272	14	-192	16	-177	-250	-160	11
Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	1.85	0.72	0.86	0.29	3.7	14	5.9		5.9	5.8	6	2
S ²⁻ (mg L ⁻¹)	0.063	0.043	0.027	0.012	0.12	14	0.45	0.41	0.45	0.04	0.86	6
COD (mg L ⁻¹)	23.3	6.80	23.3	12.2	34.4	14	20.6	7.5	18.8	9.0	31.2	11
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	1.44	0.51	1.44	0.93	1.95	2						
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	0.46	0.04	0.46	0.41	0.50	4						

CHAPITRE IV

Méthylation du mercure en milieu minier et impact de la mise en place d'une exploitation aurifère sur les émissions de Hg. Solutions envisageables pour réduire cet impact.

1. Article IV: Methylmercury in tailing ponds of small scale industrial gold mining in French Guiana: field study and experimental remediation test.

Résumé

Des concentrations élevées de méthylmercure dissous (MMHg)_D ont été mesurées dans les eaux des bassins de décantation de deux mines d'or de Guyane française : (i) un bassin de grande dimension de la mine industrielle de *Yaoni* et (ii) un bassin modèle de petite dimension sur la mine *Combat*, une petite exploitation récente dont le bas fond a été orpaillé au mercure dans au début du siècle dernier. Les concentrations en (MMHg)_D les plus élevées (1.4 à 2.5 ng L⁻¹) ont été mesurées dans les zones suboxiques et anoxiques situées au-dessus et à l'interface eau/sédiment, dont l'origine est attribuée aux bactéries ferri- et sulfato-réductrices. Les concentrations en (MMHg)_D mesurées dans le petit bassin de décantation de la mine *Combat* étaient plus élevées que celles du bassin de *Yaoni*. Cette différence est attribuée à la nature de leurs substrats ainsi qu'aux stocks plus importants de Hg sur le site *Combat* qui semble favoriser la bioaccessibilité du Hg aux bactéries. Dans le sédiment, les concentrations en (MMHg)_D les plus fortes ont été mesurées dans les zones de production modérée de (Fe²⁺) (<2mg L⁻¹) tandis que les plus faibles ont été mesurées dans les zones de fortes concentrations en (Fe²⁺) (2-20 mg L⁻¹) qui semblent donc être limitantes pour la biodisponibilité du Hg à la méthylation bactérienne. Dans la colonne d'eau, les fortes concentrations en (MMHg)_D (>1 ng L⁻¹) du bassin de décantation de la mine *Combat* ont été attribuées à la méthylation bactérienne dans la colonne d'eau et à la dissolution du MMHg particulaire.

Des expériences de laboratoire ont été effectuées en conditions oxiques et anoxiques dans boîtes remplies d'eau fortement chargée en particules de la crique *Combat* pour simuler un bassin de décantation. L'ajout de chaux éteinte pour flocculer les particules et accélérer les rendements de décantation a été testée afin d'évaluer l'incidence du flocculant sur la méthylation du Hg. Au bout de trois mois d'incubation, des concentrations élevées en (MMHg)_D ont été mesurées dans les cellules de la boîte anoxique¹ au niveau de l'interface eau/sédiment, dont l'origine est attribuée aux bactéries ferri-réductrices. En condition oxiques, les concentrations de (MMHg)_D étaient négligeables. La flocculation des particules par ajout de chaux éteinte couplé avec une reforestation semble la méthode la plus adaptée pour limiter l'apparition de condition anoxiques qui sont favorables à la méthylation bactérienne du Hg.

Mots clés: Méthylmercure, Orpaillage, Bassin de décantation, remédiation.

¹ Au cours des expériences en laboratoire, une fuite s'est produite dans le bac en anoxie provoquant l'entrée d'oxygène dans les deux cellules de « contrôle » (sans ajout de flocculant). Cette manipulation a été reprise et est actuellement en cours. L'article présenté ne se trouve donc pas dans sa forme définitive publiable.

To be submitted to Applied Geochemistry

**Methylmercury in tailing ponds of small scale
industrial gold mining in French Guiana**

Stephane GUEDRON^{a,*}, Daniel COSSA^b, Michel GRIMALDI^c, and Laurent CHARLET^a.

^a Environmental Geochemistry Group LGIT, Observatory of Earth and Planetary Sciences (OSUG), University of Grenoble-1/CNRS - Maison des Géosciences, 1381, rue de la Piscine - Domaine Universitaire - 38400 Saint-Martin-D'Hères France.

E-mail: stephane.guedron@obs.ujf-grenoble.fr

^b Institut Français de recherche pour l'exploitation de la mer (IFREMER), Centre de Nantes, BP 21105, F.44311 Nantes cedex 03, France. E-mail: dcossa@ifremer.fr

^c UMR137, IRD-UPMC-UP12, Biodiversité et fonctionnement du sol, IRD, 32, avenue Henri Varagnat, 93143 Bondy, France. E-mail: michel.grimaldi@bondy.ird.fr

* Corresponding author:

Stephane GUEDRON

Environmental Geochemistry Group LGIT, Observatory of Earth and Planetary Sciences (OSUG), University of Grenoble-1/CNRS - Maison des Géosciences, 1381, rue de la Piscine - Domaine Universitaire - 38400 Saint-Martin-D'Hères France.

E-mail: stephane.guedron@obs.ujf-grenoble.fr

Tel : +33-4-7682-8011

Fax : +33-4-7682-8101

1. Introduction

Monomethylmercury (MMHg) bioaccumulation in the aquatic food chains along Amazon hydrosystems and on the Guyana plateau have been evidenced by many authors (Akagi et al., 1995; Boudou et al., 2005; Carmouze et al., 2001; Dolbec et al., 2000; Frery et al., 2001; Pfeiffer et al., 1993; Veiga et al., 1999; Watras, 1992; Watras et al., 1994). Toxicological concerns are an implied threat for Amerindians inhabitants whose diet relies on fishes (Akagi et al., 1995; Carmouze et al., 2001; Dolbec et al., 2000; Frery et al., 2001).

Sites of MMHg production in the Amazon have been located in hydraulic reservoirs, lake sediments and wet lands (Coquery et al., 2003; Dominique et al., 2007; Guimaraes et al., 2000a; Guimaraes et al., 2000b; Kehrig et al., 2003; Roulet et al., 2001). Most of these sites are biogeochemical reactors where redox transitions are sharp in the water column, and where large concentrations of dissolved organic matter (OM), sulfates, and iron oxides favor bacterial activity. The production of MMHg have been mainly located in anoxic and suboxic layers of sediments and soils (Fitzgerald and Lamborg, 2003; Lamborg et al., 2007; Muresan et al., 2007), and was mainly attributed to ferri- or sulfato-reducing bacteria (Fleming et al., 2006; Ullrich et al., 2001).

Alluvial gold mining activities, using Hg for Au-Hg amalgamation, have been highlighted to be the major source of Hg contamination for tropical environment during Au-Hg amalgamation and burning of amalgams (i.e., sols, hydrosphere and biota) (Lacerda and Salomons, 1998). Additional release of large quantities of Hg rich particles to hydrosystems occurs during gold mining processes. The high mercury content of these particles originates in a long term accumulation from *in situ* weathering of rock, natural and recent industrial atmospheric emissions (Baeyens et

al., 1991; Schroeder and Munthe, 1998). Water-nozzles are used for soil crumbling, and to concentrate by gravimetry the heaviest gold-rich fraction. The light fraction is then discarded in tailing ponds for particles sedimentation. Such fine particles have been described elsewhere as mainly composed of fine clayed ($<2\mu\text{m}$) OM and Fe or Al oxides (Do Nascimento et al., 2004; Guedron et al., 2006; Roulet and Lucotte, 1995). Tailing ponds present similar chemical characteristics as lakes or hydraulic reservoirs since sediment stratification occurs rapidly, bringing together geochemical conditions and nutrient stocks propitious for bacterial methylation. In addition, the large particulate load in tailing ponds is suggestively restrictive for photochemical demethylation (Ullrich et al., 2001) since particles protect the water column from UVB penetration. Elevated temperatures (25-35°C) and acidic pH (4-5) of French Guiana environment (Barret, 2004) are also propitious for bacterial methylation (Ullrich et al., 2001).

In this study, we focused on tailing ponds located in two French Guiana mines with different mother rock substrate and gold mining history. The first is a small dimension model pond located on a former small scale gold mine site where large quantities of Hg were used for Hg-Au amalgamation and the second is a large dimension pond in an industrial mine where gravimetric tables are used to extract gold without Hg. Vertical parameters profiles in the water column and interstitial sediment waters such as DOC, Eh, chloride, sulfate, nitrate, sulfide and dissolved Fe (II) were monitored and compared to those of dissolved MMHg to understand and to identify preferential locations and geochemical conditions favourable for methylation.

In parallel, the influence of slaked lime addition to highly particulate charged waters was tested through Hg methylation since it can be used by miners to enhance decantation yields. Tailing ponds were simulated in the laboratory under anoxic or

oxic conditions during a three month period. Since relatively high pH conditions may limit the release of Hg from inorganic and organic particulate matter and reduce its bioavailability (Sarkar et al., 2000; Ullrich et al., 2001), slaked lime is possibly a great chemical to reduce methylation in tropical waters which are acidic.

2. Sites, material and methods

2.1. Fields devices and environmental settings

Two decantation ponds were monitored on different gold mines. Both mines are located in French Guyana, a region where the climate is tropical with an annual average rainfall of 4000 mm (Barret, 2004). The two mines are located on different substrates and have a different gold mining history.

The *Yaoni* tailing pond is located on the Coralie track, in the *Yaoni* placer (52°24'W, 4°31'N), which is a large alluvial gold mine of the CMB (Boulanger Mining Company) currently in exploitation. This mine is located on the 'Paramaca formation' of the Guiana proterozoic shield consisting of metavolcanic rocks (Egal et al., 1994). Gold is extracted by gravimetric methods using a shaking table to segregate gold from ore sands. The tailing pond was monitored during December 2006, one year after its filling. *Yaoni* tailing pond is 300 m long, 100 m large, 1.4 to 5 meters depth and is filled with waters (pH 4 to 5) of large suspended particulate load (3.3 g L⁻¹).

The *Combat* model tailing pond is located on a small former goldmine site (52°23'W, 4°34'N) that was exploited at the beginning of the 1900's by artisanal gold miners who used Hg for gold amalgamation. Macroscopic Hg droplets were observed in these gold mined hydromorphic soils during a prospective "panning". This mine is

located on the 'Amina series' of the Guiana Proterozoic shield consisting primarily of dark schist facies and thin sandstones (Egal et al., 1994). This mine is currently being exploited for a second time by the CMB. The pond is 10 m long, 8 m large and 1 to 2 m depth, and was filled 6 month before the monitoring. Waters (pH 4 to 5) have lower suspended particulate load (0.1 g L^{-1}) than the *Yaoni* pond.

2.2. Site sampling procedure and conditioning

Tailing ponds water and sediment pore water sample collection and treatment were performed using ultra-clean techniques (Cossa and Gobeil, 2000) and analytical methods applied for water analyses. Briefly, all materials in contact with samples were acid-washed (5 days in 50% HNO_3 v/v, then 3 days in HCl 10 % v/v) and rinsed several times with Milli-Q[®] water before use. Clean Teflon[®] bottles were stored in double polyethylene bags until use. Polyethylene gloves were used for handling operations. Peepers were acid-washed (5 days in 50% HNO_3 v/v, then 3 days in HCl 10 % v/v) and rinsed several times with Milli-Q[®] water before being degased in a proof box during 15 days with mercury free argon. Peepers were then disposed in the decantation pond during 15 days. The sulfide-accumulating zone (SAZ) was identified with sulfide sensitive sellotape, through the formation of a surface darkening Ti-S complex (Jezequel et al., 2007). Interstitial water was extracted immediately after sampling by tipping water in the peeper cells.

Aliquots for Dissolved Organic Carbon (DOC), Total dissolved mercury ((HgT)_D) and dissolved methyl mercury ((MMHg)_D) were filtered with Sterivex[®]-HV 0.45 μm sterile filters. After the first 50 ml discarded, the filtrates were collected in FEP bottles (rinsed beforehand several times with filtrate), acidified (HCl 0.5 % v/v,

Seastar) and kept in two polyethylene bags until analysis. Superficial pond water samples were collected in Teflon[®] bottles which were three times rinsed with the pond water at each sampling site prior to the sample collection. Filtration was performed on site, within 3 hours of collection according to the procedure described in detail elsewhere (Cossa et al., 1996).

Beside Hg, aliquot samples were used to determine anions (sulfate, nitrate, phosphate and chloride). After the first 10 mL discarded, the filtrates were collected in high density polyethylene (HDPE) bottles and rinsed beforehand several times with filtrate. Samples for anions analysis were stored in HDPE bottles after filtration and frozen before analysis.

2.3. Laboratory experiments

Stream waters were sampled in the *Combat* stream in 2LTeflon bottles using ultra clean techniques and frozen before use. 4 ± 0.2 kg of soil samples were collected on the *Combat* gold mine during the gold mining process, several meters from the monitored *Combat* model decantation pond to have similar material as in the field measurements. This soil sampling was identified as the mineral horizon of a contaminated hydromorphic soil of the Combat gold mining flat.

Two boxes containing each one 4 separated cells of 33 cm height, 8 cm large and 20 cm long were filled with stream waters sampled in the Combat stream, previously mixed with 2 ± 0.1 kg of soil sample. Slaked lime (2 mg L^{-1}) was added to 2 cells of the oxic boxe (cells F1O and F2O) and anoxic boxe (cells F1A and F1B) for decantation/flocculation and the two others cells were kept as controls (C1O and C2O for oxic controls and C1A and C2A for anoxic controls, respectively). A peeper,

(prepared as described previously) was placed in each cell. One box was set in open air, and the cells of the other box were degased with Hg-free argon. The atmosphere above the water in the proof cells atmosphere was renewed with a low flux of Hg-free argon.

Both boxes were covered with aluminium film to limit light penetration and algae formation, and set at room temperature ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) during ~3 months (103 days). pH and conductivity were recorded in the water of the “oxic” box during the experiment time.

2.4. Analyses

Samples were analyzed for specific concentrations, namely $[(\text{HgT})_{\text{D}}]$, $[(\text{HgT})_{\text{P}}]$ and $[(\text{MMHg})_{\text{D}}]$, by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS) after conversion of all mercury species into Hg^0 (Bloom and Fitzgerald, 1988), using a Tekran[®] (Model 2500) mercury detector. The principles of the methods used are from the Bloom and Fitzgerald (Bloom and Fitzgerald, 1988) gold amalgamation method for $(\text{HgT})_{\text{D}}$, and an hydration method for $(\text{MMHg})_{\text{D}}$ (Tseng et al., 1998). $(\text{HgT})_{\text{P}}$ was performed after HCl/HNO_3 digestion in PFA Teflon reactors (10h at 70°C) (Coquery et al., 1997). The detailed procedures are described elsewhere (Cossa et al., 2003; Cossa et al., 2002). The analytical quality was insured by analyzing several samples twice, and the measurement error was usually about 10 % and always better than 15% for $[(\text{HgT})_{\text{D}}]$, $[(\text{HgT})_{\text{P}}]$, and $[(\text{MMHg})_{\text{D}}]$. $(\text{HgT})_{\text{D}}$ concentrations obtained for repeated analyses of standard reference materials never exceed the range of concentration given for the certified standard ORMS-3 ($12.6 \pm 1.1 \text{ pg L}^{-1}$). The detection limit for HgT_{D} was 0.05 ng L^{-1} . The detection limits was 0.01 ng L^{-1} for

(MMHg)_D. No CRM are available for this type of analysis and these quantifications are performed after checking for possible interference with the internal spikes (Cossa et al., 2003).

Dissolved anions [Cl⁻], [SO₄²⁻] and [NO₃⁻] were determined using ionic chromatography. Dissolved Fe(II) ([Fe²⁺]) and sulfide ([S²⁻]) were measured with a Hach[®] DR/850 colorimeter. The detection limits for [Fe²⁺] and [S²⁻] were 5 10⁻³ mg L⁻¹ and 10⁻² mg L⁻¹, respectively. [DOC] were determined using a Non dispersive Infra-red (NDIR) CO₂ spectrometer Shimatzu[®] after humid oxidation in a sodium persulfate solution at 100°C. For dissolved and particulate ions, detection limits (DL) were determined using 3 fold standard deviations of the blank.

Eh profiles were performed *in situ* using a PPD 26 Eh meter and probe.

3. Results

3.1 Field monitoring of tailing ponds

Dissolved elements profiles in tailing ponds

In both ponds, Eh were positive along the water column down to 10 cm above the interface with sediments and sharply decreased to reach negative values around 2 cm above the sediment (Fig. 2). The grey zone on PVC which indicates the presence of unidentified sulfur species (Jezequel et al., 2007) named sulfur accumulation zone (SAZ) was located from the sediment/water interface to the deep sediments in both profiles (Fig. 2). In the *Combat* profile, [NO₃⁻] increased in this Eh transition area, then decreased at the interface to reach a minimum value at – 8 cm. [Fe²⁺] profiles exhibited a mirror distribution compared to [NO₃⁻]. [DOC] have shown two maxima where [NO₃⁻] decreased and [Fe²⁺] increased (Fig. 2). In the *Yaoni* tailing

pond, $[\text{NO}_3^-]$ and $[\text{Fe}^{2+}]$ were almost twice lower than in *Combat* profile (Fig. 2) and maxima were measured deeper in the sediment (at -12 and -20 cm for $[\text{NO}_3^-]$ and $[\text{Fe}^{2+}]$, respectively). $[\text{DOC}]$ shows large variations with two minima, the first at the water/sediment interface and the second around - 16 cm depth in the sediment.

Dissolved MMHg profiles in tailing ponds

Dissolved MMHg concentrations were larger in the *Combat* model tailing pond than in the *Yaoni* industrial pond (Mean \pm SD = 1.02 ± 0.74 and 0.24 ± 0.50 ng L⁻¹, range = 0.002 to 1.44 and 0.27 to 2.53, respectively) (Fig. 2). $[(\text{MMHg})_D]$ at both *Combat* and *Yaoni* sites were in the range of those reported in riverine wetland sediments (range of < 0.01 to 1.9 ng L⁻¹ (Goulet et al., 2007)), in pore-waters of the Lavaca Bay, USA (0 – 20 ng L⁻¹ (Bloom et al., 1999)), in pore-waters of estuarine sediments downstream the Idrija Hg mine, Slovenia (0.1 to 11 ng L⁻¹ (Hines et al., 2006)), and in the hypolimnion waters of Petit Saut reservoir, French Guiana (0.06 to 1.19 ng L⁻¹ (Muresan, 2006)). In both ponds a $(\text{MMHg})_D$ peak was monitored at or above the water/sediment interface where redox conditions were suboxic and where $[\text{Fe}^{2+}]$ were the lowest (Fig. 2). In the *Combat* tailing pond, a second peak, smaller than the first one, was monitored in the sediment pore water around 15 cm depth in the reducing SAZ. $[(\text{MMHg})_D]$ monitored within the 10 first cm of surface waters in both tailing ponds were important (0.92 and 0.32 ng L⁻¹, for *Combat* and *Yaoni* respectively) and exceed concentrations monitored downstream the surface sediment layer.

Both $[(\text{MMHg})_D]$ maxima in the *Combat* tailing pond correspond to largest $[\text{NO}_3^-]$ observed value, but the first (2.5 ng L⁻¹) is measured in the oxic zone while the second one (0.8 ng L⁻¹) is located in the SAZ (Fig. 2). In the *Yaoni* tailing pond,

$[(\text{MMHg})_D]$ maxima (1.4 ng L^{-1}) was measured in the SAZ, where larger sulfide concentration (0.02 mg L^{-1}) and the lower $[\text{NO}_3^-]$ concentrations are observed (Fig. 2). All $[(\text{MMHg})_D]$ maxima were located at the $[\text{DOC}]$ minima concentrations.

3.2 MMHg profiles in experimental tailing ponds

At the end of the experiment, Eh measurements revealed an air leak in the two control cells for the anoxic experiment without flocculent. Thus, in the following results and discussion we will not consider these two anoxic control cells.

pH, conductivity evolution during the stabilization period

Figure 3 illustrates the progressive stabilization of soil particle water suspensions during the 3 month stabilization in open air cells. In both control cells (i.e. in C1O and C2O) a slight pH decrease was observed in the first 10 days followed by a progressive and slight increase of about one pH unit in covariance with a very slight decrease of conductivity. In both cells where slaked lime was added (i.e. in F1O and F2O), a sharp decrease of pH (from 10.8 to 8) and conductivity (from 380 to 140) was monitored in the first hours. Then, from day 20 to day 50, pH progressively decreased to reach a minimum value around 7.4, and progressively increased during 20 days to get stabilized around 7.7 until the end of the experiment. In parallel, conductivity progressively increased from $130 \mu\text{S cm}^{-1}$ to values around $180 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Dissolved elements profiles in laboratory experiments

Sulphur concentrations were null or close to detection limits in both anoxic and oxic boxes and no formation of a surface darkening Ti-S complex were observable on sellotapes.

In anoxic cells with flocculant (F1A and F2A profiles), Eh was slightly negative (-90 mV) over the entire water column and sharply decreased (-250 mV) in the first centimetres of sediment (Fig. 4). [DOC] and [NO₃⁻] were relatively constant with depth along the water column and decreased sharply at the Eh transition area, i.e. at the water/sediment interface, to reach a minimum value in the sediment at - 4 cm (Fig. 4). [Fe²⁺] profiles exhibited a mirror distribution compared to [NO₃⁻] and [DOC], with very low [Fe²⁺] (<0.05 mg L⁻¹) in the water column and a sharp increase in the sediment. [SO₄²⁻] were relatively constant with depth in the water column for both F1A and F2A cells, but a slight decrease was observed in the sediment of profile F2A.

In the oxic box, Eh was positive (~ 300 mV) over the entire water column as well as in sediment for all cells. A slight decrease of ~50 mV was observed in the sediments. [DOC] and [SO₄²⁻] profiles were constant with depth in the four open air cells, but concentrations were larger in cells with slaked lime than in controls (Fig. 5). [NO₃⁻] (~10 mg L⁻¹) were constant on the entire F1O profile and in the first 15 cm of F2O profile followed by a sharp decrease in the 8 cm above the water/sediment interface of F2O profile. In controls (i.e. in C1O and C2O), [NO₃⁻] were constant with depth and were lower than in F1O and F2O. [Fe²⁺] were low or below D.L. in the four profiles (Fig. 5). Nevertheless, a slight [Fe²⁺] increase with depth was observed in control cells (i.e. in C1O and C2O) above the sediment.

MMHg profiles in laboratory experiments

Large $[(\text{MMHg})_D]$ were monitored in both anoxic cells (i.e. in F1A and F2A) where slaked lime was added (Mean \pm SD = 0.65 ± 0.84 and 0.56 ± 0.36 ng L⁻¹, range = 0.002 to 2.27 and 0.37 to 1.52, respectively for F1A and F2A) (Fig 5). $[(\text{MMHg})_D]$ maxima in both F1A and F2A cells were monitored at the sediment/water interface and where in the same range of $[(\text{MMHg})_D]$ maxima measured in *Yaoni* and *Combat* ponds. $[(\text{MMHg})_D]$ in the column waters were also large (Mean \pm SD = 0.26 ± 0.16 and 0.46 ± 0.07 ng L⁻¹, respectively for F1A and F2A).

$[(\text{MMHg})_D]$ were very low and close to detection limit in all open air cells experiments with and without slaked lime addition. Only control C1O and C2O cells showed a very slight $[(\text{MMHg})_D]$ increase in the sediment which was not very significant.

The two control cells for the anoxic experiment without flocculent had air leak during the experiment and are not discussed.

4. Discussion

4.1 Field studies of MMHg profiles in tailing ponds

Eh, $[\text{NO}_3^-]$ and $[\text{Fe}^{2+}]$ profiles in *Combat* tailing pond follow the archetypal chemical change where micro organisms shift from one electron acceptor species to another during organic matter (OM) degradation in water column and sediment pore water (Buridge, 2006; Froelich et al., 1979; Lamborg et al., 2007). Thus, while Eh decrease reflecting the molecular O₂ consumption from 8 cm above to the near surface sediment, $[\text{NO}_3^-]$ increases and rapidly decreases in the first cm of the

sediment reflecting bacterial nitrification followed by denitrification. Subsequently, bacterial reduction of Fe oxides leads to $[\text{Fe}^{2+}]$ increase where $[\text{DOC}]$ concentrations are the lowest reflecting the substrate shift.

The mean feature in both $(\text{MMHg})_D$ vertical concentration profiles is the occurrence of a maximum concentration in the vicinity of the sediment/water interface. Such $[(\text{MMHg})_D]$ maxima at the sediment/water interface corroborates the observations made by many authors in lake and marine sediments (Benoit et al., 1999; Lamborg et al., 2007; Muresan et al., 2007). This main $(\text{MMHg})_D$ peak suggests (i) an optimum sulfide concentration favoring *in situ* methylation, which is consistent with the hypothesis of neutral Hg-S complexes controlling the bioavailability of inorganic mercury for SRB methylation (Benoit et al., 2001; Benoit et al., 2003), or (ii) that $(\text{MMHg})_D$ diffusing from below is trapped by the top sediment surface layer and does not contribute subsequently to the near bottom concentrations (Muresan et al., 2007).

In *Yaoni*, the superposition of $[\text{S}^{2-}]$ and $[(\text{MMHg})_D]$ maxima at the water/sediment interface in suboxic conditions corroborate the first hypothesis related to SRB methylation. On the contrary, $[(\text{MMHg})_D]$ maxima in *Combat* tailing pond is measured above the water/sediment interface in oxic conditions, where low $[\text{DOC}]$ and large $[\text{NO}_3^-]$ prevail. Since these conditions are not propitious for SRB methylation, the release of $(\text{MMHg})_D$ in pore waters through the anaerobic degradation of OM is suggested (Gagnon et al., 1996; Guentzel et al., 1996). The second, but smaller, $(\text{MMHg})_D$ maxima, measured in the deep sediment within the SAZ and at low $[\text{Fe}^{2+}]$, suggests an *in situ* methylation by sulfate and/or ferri-reducing bacteria (SRB).

$[(\text{MMHg})_D]$ and other dissolved elements concentrations were larger in the *Combat* than in the *Yaoni* tailing pond. This can be attributed to the different age and substrates present in these two ponds. The *Combat* pond is the most recent and rich in fresh substrate (OM, Fe oxides) favoring bacteria activity. The sediment consolidation and stratification is also less established than in the *Yaoni* Pond facilitating water diffusion and advection. The substrates are also different in the two ponds. The *Combat* pond is Hg enriched, according to its gold mining past and the presence of macroscopic Hg droplets in soils, and has a larger Hg pool potentially bioavailable for bacteria methylation, than the *Yaoni* pond.

The large $(\text{MMHg})_D$ observed in surface waters (up to 1 ng L^{-1}) is also an important feature which has to be discussed. A part of this MMHg can be related to atmospheric inputs during rainfalls since $[(\text{MMHg})_D]$ in rain ($0.075 \pm 0.094\text{ ng L}^{-1}$) has been monitored elsewhere in French Guiana (Muresan, 2006), but this origin does not explain such high concentrations. The high suspended particle concentration is a major parameter, since (i) it preserves $(\text{MMHg})_D$ from photolytic decomposition and (ii) it leads to high bonding site concentrations which will favour dissimilatory iron or sulfate reducing bacteria metabolism (Chen et al., 2003; Lo et al., 1996; Zachara et al., 2002). Indeed, since particles are mainly composed of OM and Fe or Al oxides, methylation could occur in the water column with particles as substrate. Otherwise, $(\text{MMHg})_D$ could be attributed to particulate MMHg dissolution from particles.

In the sediment, sulfur species are present over the entire profile while $(\text{MMHg})_D$ concentration decreases. This observation has to be discussed with the factors affecting Hg speciation that limits the bioavailability of Hg for bacteria methylation, such as dissolved ferrous iron, sulfides and DOC (Benoit et al., 2003; Lamborg et al., 2007; Mehrotra and Sedlak, 2005; Ullrich et al., 2001). Nevertheless,

in absence of sulfate and sulfur data, Hg speciation cannot be modelled, and only qualitative hypothesis can be made. The lowest [(MMHg)_D] were monitored in layers where the [Fe(II)_D] were the largest, suggesting a reduction of methylation due to (i) a decrease in the concentration of uncharged, bioavailable forms of Hg such as mercury sulfide complexes (i.e., $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$, HgHS^+ , $\text{HgS}^0(\text{aq})$, HgHS_2^- , HgS_2^{2-}), and to the adsorption and co-precipitation of Hg(II) on FeS(s) (Mehrotra et al., 2003; Mehrotra and Sedlak, 2005). Lower (MMHg)_D concentrations measured in deep sediments may also be related to mobilization and/or demethylation (Benoit et al., 2003; Ullrich et al., 2001).

4.2 Lab simulation and tests of remediation.

Speculations made on the limitation of methylation with increasing pH after slaked lime addition are contradicted by the large [(MMHg)_D] measured in the anoxic cells. As observed in field measurements, the maximum [(MMHg)_D] was measured at the water/sediment interface (Fig. 4). In addition, this maximum occurred where the [NO₃⁻] decrease reflected bacterial denitrification, and where the [Fe²⁺] increase reflected bacterial reduction of Fe oxides. In parallel, the [DOC] decrease in the sediment reflects the substrate shift as described previously in the tailing ponds. Methylation is thus suggestively attributed to ferri-reducing bacteria according to the production of (Fe²⁺) measured at and under the sediment/water interface, and since no sulphur was detected in both cells.

The high [(MMHg)_D] measured in the cell water column correlates with the observations made in the *Combat* tailing pond, although there was no high particulate load in the cell. Moreover, the pH increase resulting from the slaked lime addition causes a large anion desorption from particles, as indicated by the large

conductivity (Fig. 3) and large $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ and $[\text{DOC}]$ in the water column and in the interstitial pore waters of flocculated suspensions than in control cells (Fig. 4). Thus, we can speculate that a larger accessibility of DOC, sulfate and nitrate would be stimulating bacterial metabolism and methylation under anoxic conditions, as observed in lake water columns below the oxycline (Coquery et al., 2003). Nevertheless, the absence of controls under anoxic conditions limits this interpretation. The diffusion of MMHg in the water column from the sediment is also suggested. Since laboratory measurements were done in the dark, demethylation rates are suggestively limited. Demethylation would certainly be larger in the water column after slaked lime addition in a tailing pond since the absence of particle would favour UVB penetration.

In the sediment pore waters, as opposed to field measurements, $[\text{Fe}^{2+}]$ was low, ranging between 0.1 and 2.9 mg L⁻¹, and did not seem to affect Hg methylation. This suggestion is supported by the observations of Mehrotra et al. (Mehrotra et al., 2003) who observed more than three times as much MMHg in sediment amended with a 10⁻⁶ M Fe(II) solution compared to sediment amended with a 10⁻² M Fe(II) solution.

The absence of methylation under oxic conditions is confirmed with and without addition of slaked lime. Thus, even if this result is not surprising, the confirmation of the absence of methylation with slaked lime addition in oxic environment is necessary to ensure the use of slaked lime in gold mining activities. Indeed, even if the production of MMHg under anoxic condition is evidenced in presence of slaked lime, the use of slaked lime as flocculant to enhance particles decantation rates have to be considered. Furthermore, since the decantation yields

are rapid, the renewal of mine waters can also be done faster, allowing to avoid formation of reducing conditions.

5. Conclusion

Large methylmercury concentrations were monitored in tailing ponds of industrial and artisanal gold mines. They seem to be mainly related to ferri- and sulfato- reducing bacteria under suboxic or anoxic conditions. Thus, tailing ponds can be identified as small scale hydraulic reservoir or lakes since similar geochemical conditions were monitored. Moreover, they are redox reactive biogeochemical reactors since suspended particles are mainly composed of clay size organic matter and Fe or Al oxides. The pool of Hg and its speciation (bioavailability) clearly influence the production of MMHg in water columns and sediments of the studied ponds. Moreover, the large particulate load is suggestively a great carrier for bacterial metabolism and thus for methylation in the water column.

Laboratory experiments were consistent with field observations. No methylation occurred under the experimental oxic conditions. In addition in spite of the high pH, obtained after slaked lime addition, methylation was important under anoxic conditions. In term of remediation, the easiest way to limit methylation is to prevent the occurrence of reducing conditions. The use of slaked lime to enhance decantation yields is a simple and cheap solution for gold miners to limit the occurrence of reducing conditions if the ponds are rapidly and regularly emptied out. When the ponds are dried, thin particles in absence of lime induce a high surface compaction, which limits vegetation growth (Bradshaw, 1997). Thus, natural forest succession would also be favored by lime, i.e. by improving "soil" physical structure

and drainage. Otherwise, tailing ponds are subject to be filled during intense rain event and/or to superficial erosion leading to particulate exports. Thus, the success of rehabilitation depends on human intervention to restore soil fertility, which includes a physico-chemical component and the recovery of biological functions (especially microbial ones) (Schimann et al., 2007). Schimann et al (2007) demonstrated that the introduction of Legumes in a gold mined site of French Guiana induced a stronger effect after 8 year of growth, with microbial activities, similar to those of natural forested soils.

The rehabilitation of gold mined sites after exploitation must thus be done rapidly, by fast decantation of the particles with slaked lime and reforestation with addition of OM rich materials, in order to prevent MMHg production and particle emission through superficial erosion.

Acknowledgments

This research was supported mainly by the CNRS as a part of the Mercury in French Guiana research program and by the Boulanger Mine Company (CMB) which made the *Combat* and *Yaoni* mining sites available and set up the model *Combat* tailing pond. We also acknowledge Bernard Averty, and Genlis Gallifet for additional support and help for the realisation of this project.

References:

- Akagi, H., Malm, O., Branches, F.G.P., Kinjo, Y., Kashima, Y., Guimara, J.R.D., Oliveira, R.B., Haraguchi, K., Pfeiffer, W.C., Takizava, Y., Kato, H., 1995. Human exposure to mercury due to goldmining in the tapajos river basin, Amazon, Brazil: speciation of mercury in human hair, blood and urine. *Water Air Soil Poll.* 80, 85-94.

- Baeyens, W., Leermakers, H., Dedeurwaerder, H., Lansens, P., 1991. Modelization of the mercury fluxes at the air-sea interface. *Water Air Soil poll.* 56, 731-744.
- Barret, J., 2004. Illustrated Atlas of French Guyana (in French). French Guyana Publications, Cayenne.
- Benoit, J., Gilmour, C., Mason, R., Heyes, A., 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environ. Sci. Technol.* 33, 951-957.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Morel, F.M.M., Hemond, H.F., 2001. The influence of sulfide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfobulbus propionicus*(1pr3). *Environmental science and technology.* 35, 127-132.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Heyes, A., Mason, R.P., Miller, C.L., 2003. Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems. In: Y. Cai, O.C. Brads (Eds), *Biochemistry of environmentally important trace elements*. American Chemical Society, Washington DC, pp. 262-297.
- Bloom, N., Gill, G., Cappellino, S., Dobbs, C., McShea, L., Driscoll, C., Mason, R., Rudd, J., 1999. Speciation and cycling of mercury in Lavaca Bay, Texas, sediments. *Environ. Sci. Technol.* 33, 7-13.
- Bloom, N.S., Fitzgerald, W.F., 1988. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapor atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta.* 208, 151-161.
- Boudou, A., Maury-Brachet, R., Coquery, M., Durrieu, G., Cossa, D., 2005. Synergic Effect of Gold Mining and Damming on Mercury Contamination in Fish. *Environ. Sci. Technol.* 39(8), 2448-2454.
- Bradshaw, A., 1997. Restoration of mined lands - using natural processes. *Ecological Engineering.* 8, 255-269.
- Buridge, D.J., 2006. *Geochemistry of marine sediments*. Earth science/Geochemistry. Princeton University Press, Princeton.
- Carmouze, J.P., Lucotte, M., Boudou, A., 2001. Mercury in the Amazon. Human and environmental implications, health risks. *IRD (Ed.)*, Bondy (in French).
- Chen, S.-Y., Chiu, Y.-C., Chang, P.-L., Lin, J.-G., 2003. Assessment of recoverable forms of sulfur particles used in bioleaching of contaminated sediments. *Water Research.* 37(2), 450-458.
- Coquery, M., Cossa, D., Azemard, S., Peretyazhko, T., Charlet, L., 2003. Methylmercury formation in the anoxic waters of the Petit-Saut reservoir (French Guiana) and its spreading in the adjacent Sinnamary river. *J. Phys. IV.* 107, 327-331.
- Coquery, M., Cossa, D., Sanjuan, J., 1997. Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Marine Chem.* 58(1-2), 213-227.
- Cossa, D., Averty, B., Bretaudeau, J., Senard, A.S., 2003. Dissolved mercury speciation in marine waters. *Analysis methods in marine environment*. Ifremer and French Ecology, Durable Development Ministry. (in French).

- Cossa, D., Coquery, M., Gobeil, C., Martin, J., 1996. Mercury fluxes at the ocean margins. In: W. Baeyens (Ed), Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances, pp. 229-247.
- Cossa, D., Coquery, M., Nakhle, K., Claisse, D., 2002. Total mercury and monomethylmercury analysis in marine organisms and sediments. Analysis methods in marine environment. Ifremer and French Ecology, Durable Development Ministry. (in French).
- Cossa, D., Gobeil, C., 2000. Mercury speciation in the Lower St. Lawrence estuary. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 57, 138-147.
- Do Nascimento, N.R., Bueno, G.T., Fritsch, E., Herbillon, A.J., Allard, T., A.J., M., Astolfo, R., Boucher, H., Li, Y., 2004. Podzolization as a deferralitization process: a study of an Acrisol-Podzol sequence derived from Palaeozoic sandstones in the northern upperAmazon Basin. *Eur. J. Soil Sci.* 55, 523-538.
- Dolbec, J., Mergler, D., Sousa Passos, C.J., Sousa de Morais, S., Lebel, J., 2000. Methylmercury exposure affects motor performance of a riverine population of the Tapajos river, Brazilian Amazon. *Internat. Arch. Occup. Environ. Health.* 73, 195-203.
- Dominique, Y., Muresan, B., Duran, R., Richard, S., A., B., 2007. Simulation of the Chemical Fate and Bioavailability of Liquid Elemental Mercury Drops from Gold Mining in Amazonian Freshwater Systems. *Environ. Sci. Tech.* 10.1021/es070268r.
- Egal, E., Milési, J.P., Ledru, P., Cautru, J.P., Freyssinet, P., Thiéblemont, D., Vernhet, Y., 1994. Mineralogical resources and lithostructural evolution of French Guiana. 1/100 000 thematic map. Cayenne sheet. Mining Geol. Res. Bureau report (BRGM) R 38019 (in French).
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., 2003. Geochemistry of mercury in the environment, *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 107-148.
- Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G., Douglas, C.N., 2006. Mercury methylation from unexpected sources :molybdate-inhibited freshwater sediments and iron-reducing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 72(1), 457-464.
- Frery, N., Maury-Brachet, R., Maillot, E., Deheeger, M., Merona de, B., Boudou, A., 2001. Goldmining activities and mercury contamination of native Amerindian communities in french Guiana: key role of fish in dietary uptake. *Environ. Health Persp.* 109(5), 449-456.
- Froelich, P.N., Klinhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial atlantic: suboxic diagenesis. *Geochemica et cosmochemica Acta.* 43, 1075-1090.
- Gagnon, C., Pelletier, E., Mucci, A., Fitzgerald, W., 1996. Diagenic behavior of methylmercury in organic-rich coastal sediments. *Limnol. Oceanogr.* 41(3), 428-434.
- Goulet, R.R., Holmes, J., Page, B., Poissant, L., Siciliano, S.D., Lean, D.R.S., Wang, F., Amyot, M., Tessier, A., 2007. Mercury transformations and fluxes in

- sediments of a riverine wetland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71(14), 3393-3406.
- Guedron, S., Grimaldi, C., Chauvel, C., Spadini, C., Grimaldi, M., 2006. Weathering versus atmospheric contributions to mercury concentrations in French Guiana soils. *Appl. Geochem.* 21, 2010-2022.
- Guentzel, J.L., Powell, R.T., Landing, W.M., Mason, R.P., 1996. Mercury associated with colloidal material in an estuarine and an open-ocean environment. *Marine Chemistry*
- The Use of Cross-flow Filtration for the Isolation of Marine Colloids. 55(1-2), 177-188.
- Guimaraes, J.R.D., Meili, M., Hylander, L.D., Silva, E.d.C.e., Roulet, M., Mauro, J.B.N., de Lemos, R.A., 2000a. Mercury net methylation in five tropical flood plain regions of Brazil: high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface sediments and flooded soils. *Sci. Total Environ.* 261(1-3), 99-107.
- Guimaraes, J.R.D., Roulet, M., Lucotte, M., Mergler, D., 2000b. Mercury methylation along a lake-forest transect in the Tapajos river floodplain, Brazilian Amazon: seasonal and vertical variation. *Sci. Total Environ.* 261(1-3), 91-98.
- Hines, M.E., Faganeli, J., Adatto, I., Horvat, M., 2006. Microbial mercury transformations in marine, estuarine and freshwater sediment downstream of the Idrija Mercury Mine, Slovenia. *Applied Geochemistry*
- Mercury: Distribution, Transport, and Geochemical and Microbial Transformations from Natural and Anthropogenic Sources. 21(11), 1924-1939.
- Jezequel, D., Brayner, R., Metzger, E., Viollier, E., Prevot, F., Fievet, F., 2007. Two-dimensional determination of dissolved iron and sulfur species in marine sediment pore-waters by thin-film based imaging. Thau lagoon (France). *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 72(3), 420-431.
- Kehrig, H.A., Pinto, F.N., Moreira, I., Malm, O., 2003. Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. *Organic Geochemistry*
- The Role of Organic Components in Geochemical Processes in Terrestrial and Aquatic Systems. 34(5), 661-669.
- Lacerda, L.D., Salomons, W., 1998. Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb? Springer-Verlag, Berlin.
- Lamborg, C.H., Yigiterhan, O., Fitzgerald, W.F., Balcom, P.H., Hammerschmidt, C.R., Murray, J., 2007. Vertical distribution of mercury species at two sites in the Western Black Sea. *Marine Chemistry*. doi:10.1016/j.marchem.2007.01.011, 3406.
- Lo, W., Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L., Ghiorse, W.C., 1996. Determination of iron colloid size distribution in the presence of suspended cells: Application to iron deposition onto a biofilm surface. *Water Research*. 30(10), 2413-2423.
- Mehrotra, A.S., Horne, A.J., Sedlak, D.L., 2003. Reduction of Net Mercury Methylation by Iron in *Desulfobulbus propionicus* (1pr3) Cultures: Implications for Engineered Wetlands. *Environ. Sci. Technol.* 37(13), 3018-3023.

- Mehrotra, A.S., Sedlak, D.L., 2005. Decrease in Net Mercury Methylation Rates Following Iron Amendment to Anoxic Wetland Sediment Slurries. *Environ. Sci. Technol.* 39(8), 2564-2570.
- Muresan, B., 2006. Mercury geochemistry in the *continuum* of Petit Saut reservoir and the Sinnamary estuary, French Guiana (in French). P.H.D Thesis, University of Bordeaux I, PhD Thesis, 264 pp.
- Muresan, B., Cossa, D., Jezequel, D., Prevot, F., Kerbellec, S., 2007. The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 72(3), 472-484.
- Pfeiffer, W.C., Lacerda, L.D., Salomon, W., Malm, O., 1993. Environmental fate of mercury from gold mining in the Brazilian Amazon. *Environ. Rev.* 1, 26-37.
- Roulet, M., Guimaraes, J.-R.D., Lucotte, M., 2001. Methylmercury Production and Accumulation in Sediments and Soils of an Amazonian Floodplain - Effect of Seasonal Inundation. *Water Air Soil Pollut.* V128(1), 41-60.
- Roulet, M., Lucotte, M., 1995. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soil of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water, Air, Soil Poll.* 80, 1079-1088.
- Sarkar, D., Essington, M.E., Misra, K.C., 2000. Adsorption of mercury(II) by kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 1698-1975.
- Schimann, H., Joffre, R., Roggy, J.-C., Lensi, R., Domenach, A.-M., 2007. Evaluation of the recovery of microbial functions during soil restoration using near-infrared spectroscopy. *Applied Soil Ecology.* 37(3), 223-232.
- Schroeder, W.H., Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury - An overview. *Atmos. Environ.* 32(5), 809-822.
- Tseng, C.M., de Diego, A., Pinaly, H., Amouroux, D., Donard, O.F.X., 1998. Cryofocusing coupled to atomic absorption spectrometry for rapid and simple mercury speciation in environmental matrices. *J. Anal. Atom Spectro.* 13, 755-764.
- Ullrich, S.M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S.A., 2001. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Crit. rev. Environ. Sci. Technol.* 31(3), 241-293.
- Veiga, M.M., Hinton, J., Lilly, C., 1999. Mercury in the Amazon: a comprehensive review with special emphasis on bioaccumulation and bioindicator., *Proc. NIMD(National Institute for Minamata disease), Minamata, Japan*, pp. 19-39.
- Watras, C., 1992. Mercury and methylmercury in individual zooplankton: implications for bioaccumulation. *Limnol. Oceanogr.* 37(6), 1313-1318.
- Watras, C.J. et al., 1994. Sources and Fates of mercury and methylmercury in Wisconsin lakes, *Mercury pollution: integration and synthesis*, pp. 153-177.
- Zachara, J.M., Kukkadapu, R.K., Frederickson, J.K., Gorby, Y.A., Smith, S.C., 2002. Biomineralization of Poorly Crystalline Fe(III) Oxides by Dissimilatory Metal Reducing Bacteria (DMRB). *Geomicrobiology Journal.* 19, 179-207.

Figure captions and tables

Figure 1 : French Guiana map and location of the studied sites.

Figure 2 : Vertical profiles of dissolved NO_3^- , Fe^{2+} , $(\text{MMHg})_D$, and DOC concentrations and Eh in water column and in sediment pore water of Yaoni (filled squared) and Combat (filled triangles) decantation basins. The sulfide-accumulating zones (SAZ) are indicated by gray color.

Figure 3 : pH and conductivity evolution versus time in oxic boxes with slake lime addition (F1O and F2O) and oxic control boxes (C1O and C2O) without flocculant.

Figure 4 : Vertical profiles of dissolved $(\text{MMHg})_D$, Fe^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , and DOC concentrations and Eh (mV) in water column and in sediments pore water of anoxic boxes with slake lime addition (F1A : filled diamonds and F2A : filled x-hair diamonds).

Figure 5 : Vertical profiles of dissolved NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe^{2+} , DOC and $(\text{MMHg})_D$ concentrations in water column and in sediments pore water of open air boxes with slake lime addition (F1O : empty diamonds and F2O x-hair diamonds) and open air boxes controls (C1O : empty circles and C2O : x-hair empty circles) without slake lime.

Figure 1



Figure 2

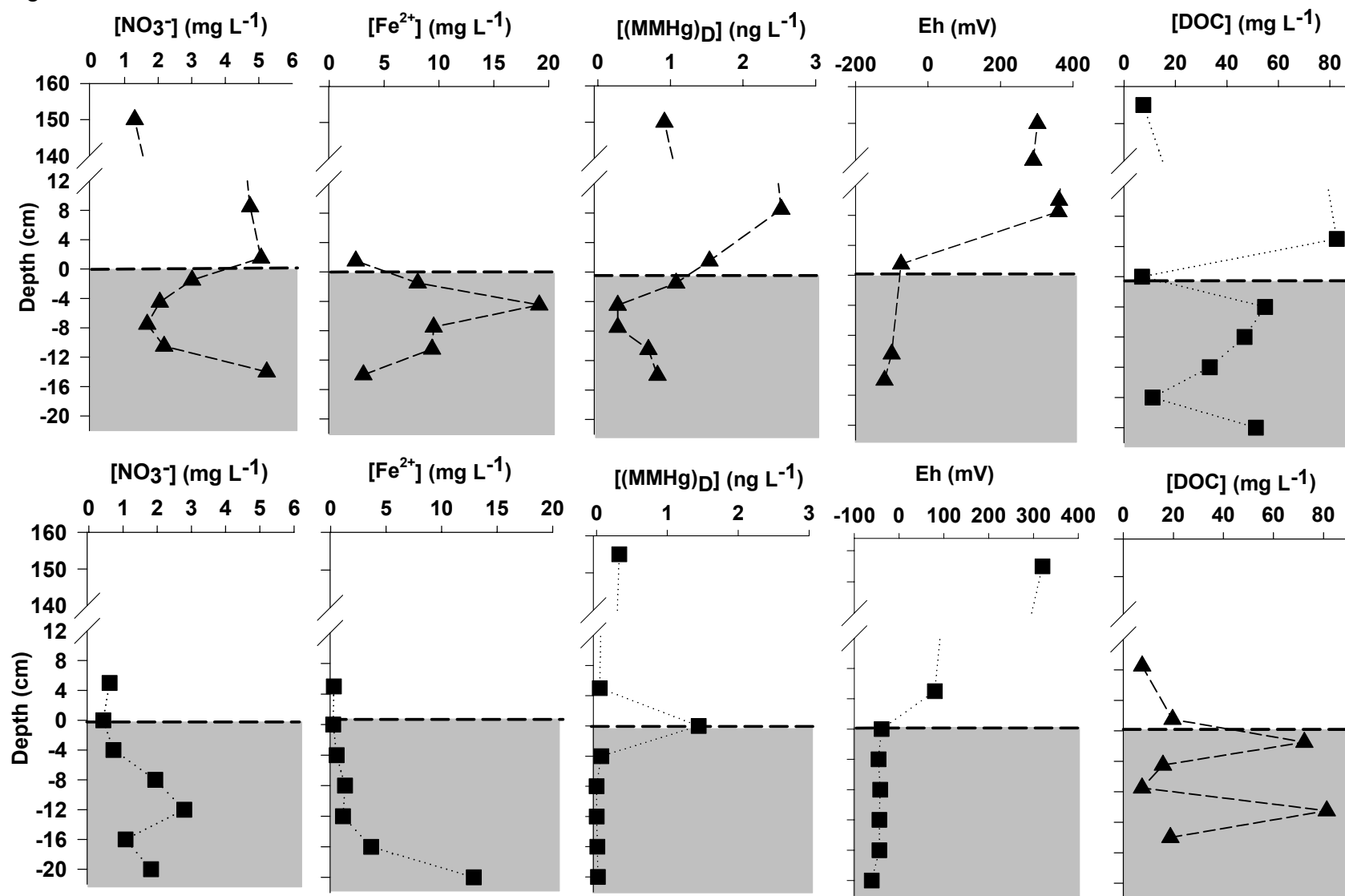


Figure 3

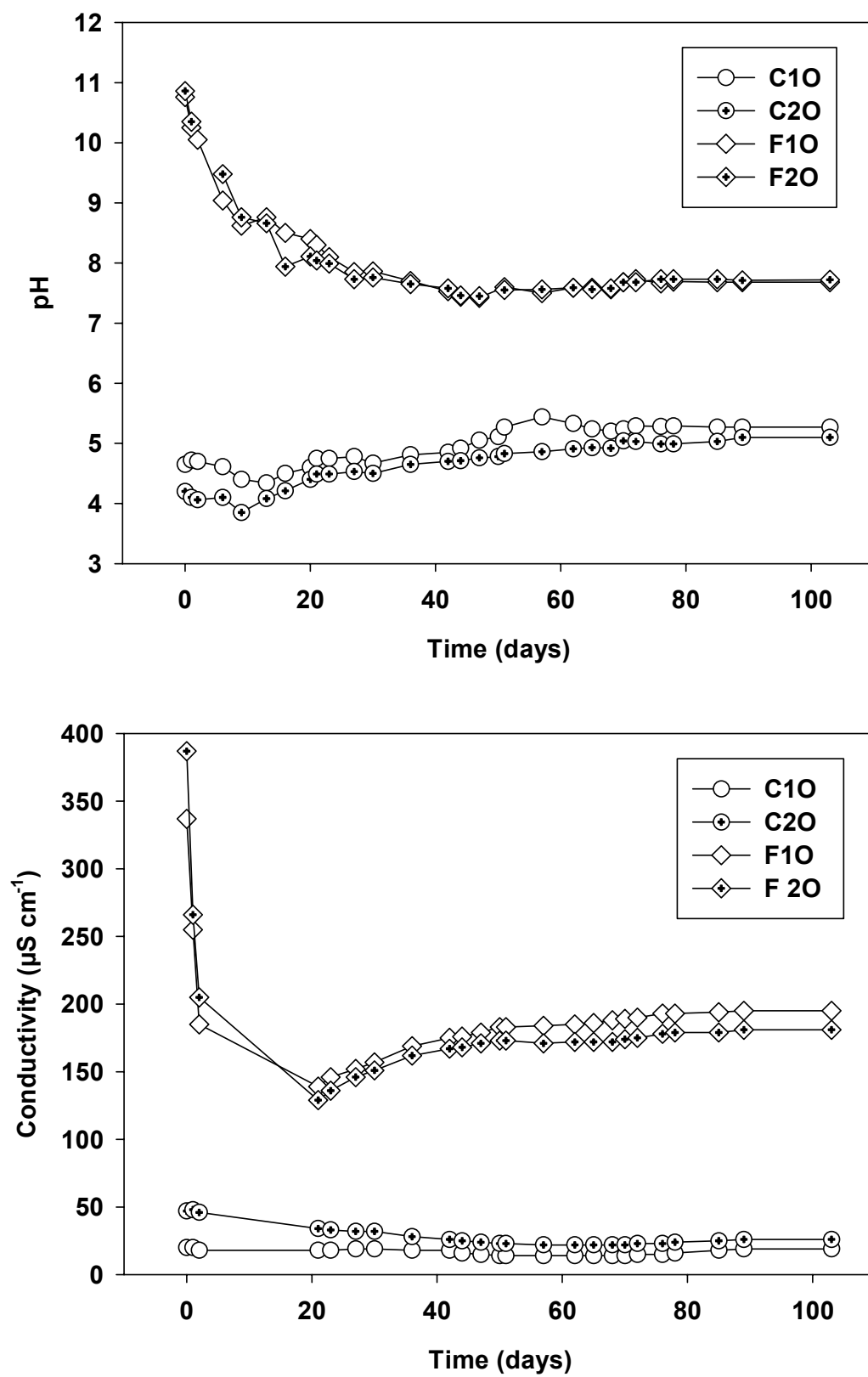


Figure 4

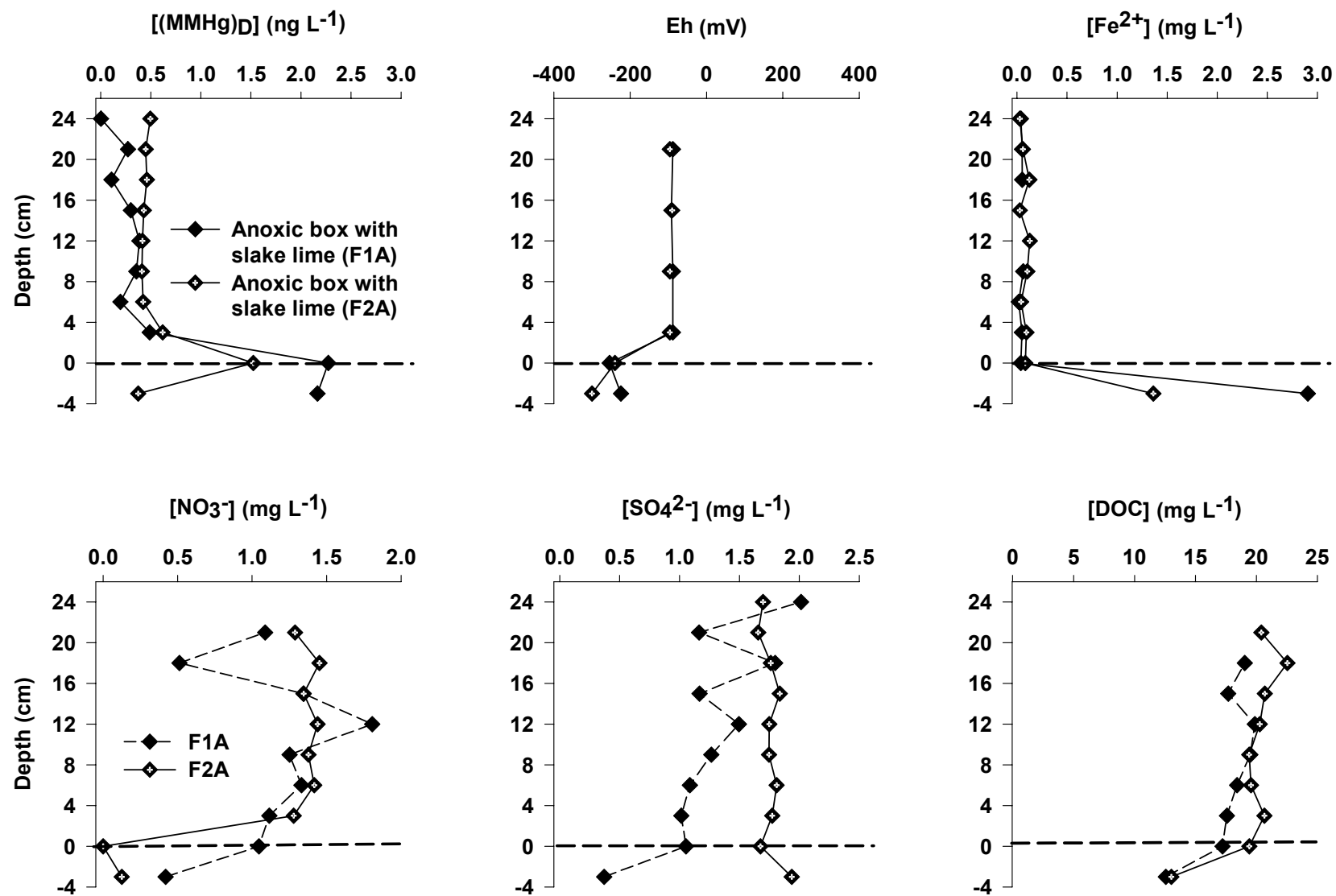
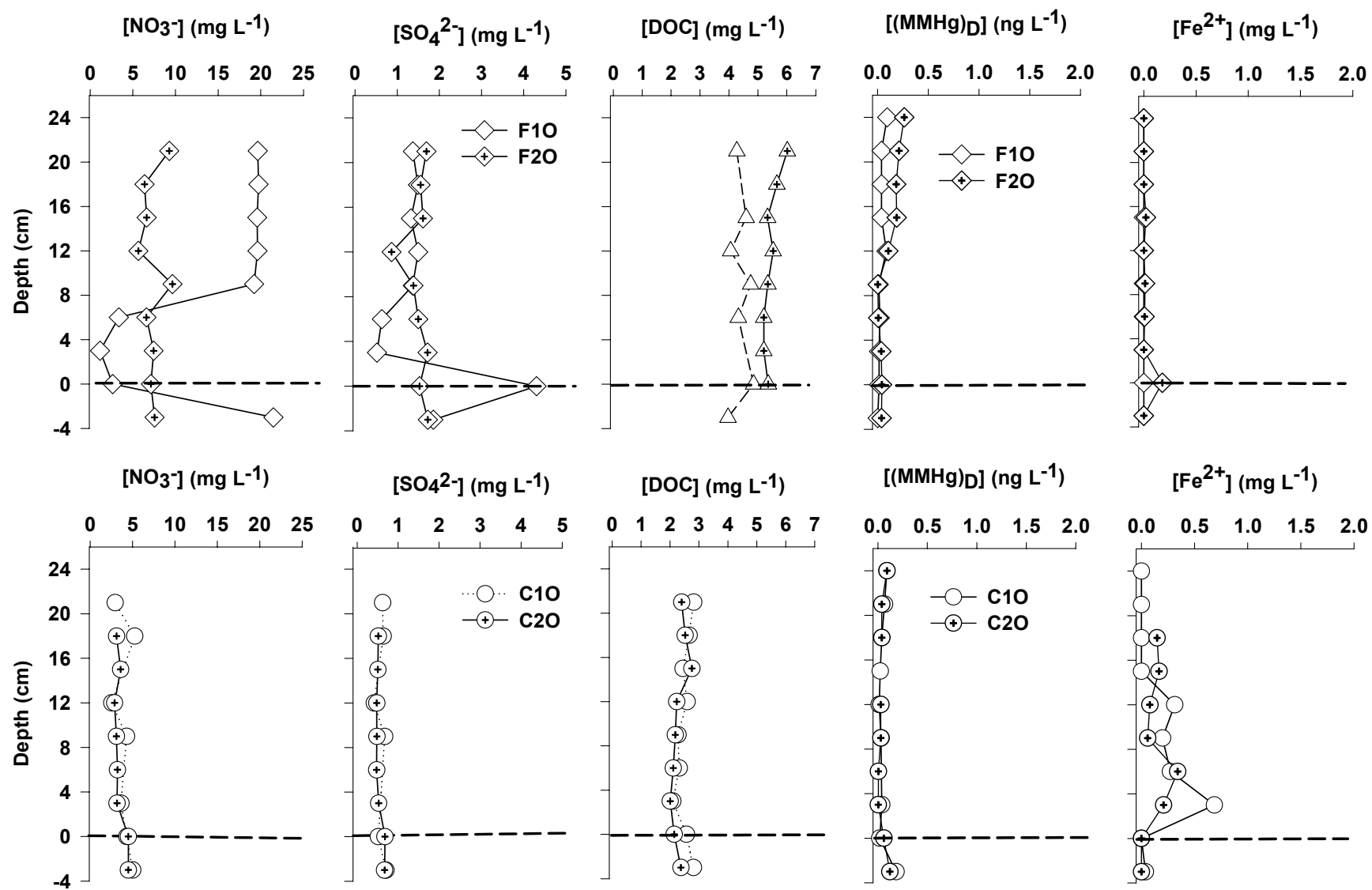


Figure 5



2. Article V : Pratique minière et réduction de la contamination au mercure en Guyane française.

Avant propos

A l'heure actuelle l'orpaillage est fortement montré du doigt par de nombreuses associations Guyanaises qui dénoncent la dégradation des éco- et hydrosystèmes (destruction de niches écologiques lié à la hausse de la turbidité de l'eau) et la contamination des chaînes trophiques au méthylmercure. En amont, le Programme "Environnement, Vie et Sociétés" du CNRS initié en 1996-1997 avait mis en évidence de niveaux d'imprégnation élevés chez les populations amérindiennes, indiquant des valeurs supérieures aux normes établies par l'Organisation mondiale de la santé, en relation étroite avec l'importance et la fréquence de consommation des poissons.

Les inspecteurs de la direction régionale de l'industrie de la recherche et de l'environnement (DRIRE), effectuent régulièrement des contrôles qui ont pour but de prévenir les séquelles, désordres et nuisances de toute nature occasionnés par l'exploitation. Dans le cadre du règlement général des industries extractives (RGIE), les professionnels miniers du secteur de l'exploitation aurifère se doivent de respecter les biens (en particulier ceux d'autrui en cas de dégradation de surface) et des personnes (en particulier des mineurs). D'autre part, le code minier stipule que l'ancien titulaire d'une concession minière est responsable des dégâts que pourraient provoquer ses travaux, sans limite dans le temps (Article 75-1).

Les professionnels de l'orpaillage se doivent donc d'améliorer leurs pratiques minières afin de limiter les émissions particulières, et de prévenir la formation de méthylmercure au sein de leurs installations.

Cet article apporte des données complémentaires et reprend un certain nombre de données citées dans les articles précédents afin de faire un bilan, des émissions de Hg durant les différentes phases de l'exploitation minière, et du problème de la méthylation du Hg en contexte minier. Nous discuterons finalement des solutions envisageables, pour un artisan ou un industriel minier, afin de limiter les émissions particulières et la création de conditions anoxiques qui favorisent la méthylation du Hg. Cet article sera publié dans la revue « Les techniques de l'industrie minérale », édité par la Société de l'industrie minérale (SIM), afin de le rendre accessible aux secteurs concernés.

Résumé

L'exploitation minière de l'or en Guyane française est à l'origine d'importantes émissions de mercure (Hg) et de méthylmercure (MMHg) sous formes particulières et dissoutes vers les hydrosystèmes guyanais. Les artisans et industriels miniers sont aujourd'hui fortement incités à contrôler et limiter ces émissions par le règlement général des industries extractives (RGIE) ainsi que par la direction régionale de l'industrie de la recherche et de l'environnement (DRIRE).

Le suivi de la remise en exploitation (repassage) de l'ancienne mine située sur le bassin versant de la Crique combat a montré une forte hausse des émissions de mercure et méthylmercure particulières par des facteurs respectifs 10 et 50 fois supérieurs à l'état initial lors de l'ouverture du chantier. Le suivi de l'exploitation, six mois après l'arrêt des travaux, a également mis en évidence une hausse des émissions de mercure total dissous ainsi qu'une forte production de méthylmercure dans le bassin de décantation (baranque). La production de MMHg a identifié au

niveau de l'interface eau/sédiment où les conditions suboxiques et a été attribuée aux bactéries sulfato- et ferri-reductrice.

Les solutions discutées dans cette publication permettent d'envisager l'amélioration le traitement des rejets de mines et de limiter la production de méthylmercure, la forme toxique et bioaccumulable du Hg. La floculation et la décantation des particules à l'aide de chaux éteinte couplée à la réhabilitation des sites par reforestation semble donc être la méthode la plus adaptée pour réduire les émissions particulaire et limiter la formation de méthylmercure.

Pratique minière et réduction de la contamination au mercure en Guyane française.

S. Guedron, F. Reynaud, T. Martelin, D. Cossa, L. Charlet, M. Grimaldi

1. INTRODUCTION

1.1. Contexte minier aurifère

La Guyane française dispose d'un espace géologiquement favorable à l'exploitation aurifère d'environ 15 000 km², qui repose majoritairement sur la formation géologique "Paramaca volcano-sédimentaire" (Degay et al. 1995; Milési et al. 1995). L'activité minière se concentre sur une surface inférieure à 5000 km² soit un peu plus de 5% de la totalité de la surface de la Guyane (Huart et al. 2005). L'or y est principalement exploité sous sa forme dite secondaire ou libre, c'est à dire liée à des gisements alluvionnaires, provenant de dépôts liés au transport des éluvions par les eaux de surface, essentiellement dans les lits vifs ou sec des cours d'eau (Huchon 1997). La majorité des sites d'orpaillage guyanais sont artisanaux ou semi industriels et on y exploite l'or par des procédés de séparation gravimétrique compte tenue de la densité élevée de l'or et/ou par amalgamation au mercure. L'exploitation consiste à mettre en suspension des sols et alluvions aurifère à l'aide de lances

« monitor » pour amener le mélange (la pulpe) sur des tables de triage garnies de moquettes où l'or plus lourd restera piégé dans les rugosités pour être ensuite amalgamé au mercure ou séparé des minéraux lourds sur table gravimétrique.

1.2. Problématique mercure dans le contexte minier

Les nuisances majeures relevées par les inspections des DRIRE relatives aux travaux d'orpaillage sont le plus souvent la hausse de la turbidité des hydrosystèmes en aval suite à l'usage insatisfaisant ou absent de bassins de décantation, ainsi que l'utilisation du Hg qui est interdite depuis le 1^{er} janvier 2006 par l'arrêté préfectorale du 8 juin 2004. Cependant, même si le Hg est interdit, le repassage d'anciens sites miniers déjà fortement contaminés au mercure, induit un risque potentiel de remobilisation voire de transformation du Hg stocké dans les sols ou sédiments. De plus, les sols Guyanais sont naturellement riche en mercure (Charlet et al. 2002; Guedron et al. 2006) et leur mise en suspension lors des activités minières induit une mobilisation des stocks présents naturellement.

L'orpaillage est considéré comme la source la plus importante de mercure (Hg) pour l'environnement guyanais lorsque cette activité utilise le mercure élémentaire (Hg^0) pour amalgamer les micro-particules d'or. La production officielle d'or en Guyane entre 1857 et 1992 est estimée à 170 tonnes, occasionnant une perte d'environ 230 tonnes de mercure au cours des phases de lavage du minerai, de manipulation et de chauffage de l'amalgame sans recyclage des vapeurs métalliques (Picot et al., 1993). Ces données sous-estiment la production aurifère et les rejets de mercure, compte tenu de l'importance des activités clandestines dans ce secteur, estimée à plus de 15000 travailleurs (Taubira-Delannon 2000; DRIRE 2006). Les émissions annuelles issues de l'orpaillage représentent de 200 à 420

tonnes soit 10 à 20% des émissions anthropiques au niveau du globe, alors que les émissions naturelles s'élèvent de 6 à 10 tonnes (UNEP 2002).

1.3. Le problème Amérindien

Une contamination mercurielle des écosystèmes aquatiques, et des hommes via les chaînes alimentaires, a été mise en évidence en Guyane. L'enquête épidémiologique réalisée en 1994 par le Réseau National de Santé Publique (RNSP), en collaboration avec l'INSERM, a révélé chez les populations amérindiennes Wayana du Haut-Maroni des concentrations moyennes de mercure dans les cheveux supérieures à $10 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cordier et al. 1999), seuil défini par l'OMS au delà duquel des risques d'atteintes neurologiques peuvent apparaître, notamment chez l'enfant (Clarkson 1992; Grandjean et al. 1999; Dolbec et al. 2000). La forte consommation de poissons par les populations amérindiennes, en particulier d'espèces carnivores en fin de chaînes trophiques, est la principale voie de contamination (Frery et al. 2001). Le méthylmercure, la forme toxique du Hg, est à l'origine de cette accumulation et de contamination des chaînes trophiques. La transformation du mercure en méthylmercure a lieu principalement dans les environnements réducteurs, où l'oxygène est peu abondant, tels que dans les eaux profondes des lacs et réservoirs hydroélectriques ou dans les eaux stagnantes des sols inondés, et est attribuée majoritairement aux bactéries ferri-réductrices ou sulfato-réductrice (Barkay et al. 1997; Fitzgerald et al. 2003; Boudou et al. 2005; Fleming et al. 2006; Muresan 2006).

1.4. Spécificité de l'étude

Dans cette étude nous avons cherché à évaluer l'impact de l'exploitation aurifère en quantifiant les émissions de Hg issues de chacune des étapes de la mise en place d'une l'exploitation aurifère. Pour ce faire, nous nous sommes focalisés sur le bassin versant de la Crique Combat (1 km²) dont le flat a été orpaillé de manière artisanale au début du 20^{ème} siècle. Ce site a été étudié durant deux années tant au niveau des flux de mercure et méthylmercure dissous et particulaire, qu'au niveau des teneurs totales en Hg dans les sols. Sa partie aval, un flat d'une surface d'environ 0,4 km² contaminé au Hg par l'orpaillage ancien, a été remise en exploitation par la compagnie minière Boulanger (CMB) (repassage) de façon semi industrielle. Le suivi de l'exploitation a été poursuivi durant la période d'exploitation (déforestation et exploitation) du site, puis six mois après l'exploitation du site pendant et en dehors d'évènements pluvieux.

Nous présentons dans cet article les principaux résultats de ces différents suivis, en termes de flux de mercure et méthylmercure dissous et particulaires, ainsi que de l'étude de la méthylation du mercure dans les bassins de décantation (barranques). Dans un second temps nous discutons les modifications et aménagements des pratiques de l'activité minière aurifère pour limiter les risques de contamination environnementale.

2. DESCRIPTION DU SITE

2.1. Contexte climatique

Le bassin versant de la Crique Combat est situé au Sud-Est de Cayenne en Guyane Française (52°23'W, 4°35'N) (Fig. 1). Ce bassin versant a une surface d'environ 1 km², sous un couvert forestier tropical dense. Le climat est du type

tropical humide avec une moyenne annuelle des précipitations de 4000 mm (Barret 2004). Les précipitations ont lieu principalement de décembre à juillet, mai et juin étant les mois les plus pluvieux.

2.2. Contexte géologique et minier

Le bassin versant repose sur les séries « Aminos » du plateau guyanais protérozoïque constitué principalement de faciès schiste sombre et de grès fin. De nombreux dépôts alluvionnaires témoignant d'anciens lits de rivière contiennent de grandes quantités d'or particulière issu de l'altération de filons de quartz aurifère. La distribution des sols sur le bassin versant est une distribution commune pour la Guyane française avec des ferralsols en haut de versant, des acrisols le long des pentes et des sols hydromorphes en bas de pente et dans le flat. De nombreuses reliques de l'orpaillage ancien ont été observées dans l'ancien bas fond (flat) minier tel que des traces de canaux de dérivation, des tas de graviers de quartz et des reliques de « longtom ». Quelques prospections à la batée ont mis en évidence la présence de gouttelettes de Hg élémentaire dans les sols du bas fond.

2.3. Contexte hydrologique

Le bassin versant de la Crique Combat est un sous bassin versant de la Crique Boulanger qui draine plusieurs mines d'or situées en amont. La Crique Combat à un écoulement permanent à son exutoire. Les pentes sont fortes sur les versants (15 à 30 %) et le ruissellement de surface est visible lors d'évènements pluvieux de forte intensité. Dans l'ancien flat minier, le relief est fortement désorganisé et fractionné en un réseau constitué de multiples affluents qui ne sont pas toujours liés à la crique principale.

3. METHODES EXPERIMENTALES

3.1. Suivi hydrologique et stratégie d'échantillonnage

Les débits de la Crique Combat ont été suivis à l'exutoire du bassin versant en aval du flat orpaillé. La mise en place de l'exploitation a ensuite été réalisée en amont du point de prélèvement. Des tarages au micro-moulinet (C2 OTT[®]) ont été effectués pour quantifier les débits de la crique en suivant le protocole de Herschy (Herschy 1995).

Lors des suivis géochimiques, des prélèvements ont été effectués en crues et hors crues suivant le protocole des techniques « ultra propres » (Cossa et al. 2002; Cossa et al. 2003). Tous les matériaux en contact avec les échantillons ont été préalablement lavés à l'acide (5 jours à l' HNO_3 50% v/v, et 3 jours à HCl 10 % v/v) et rincés plusieurs fois à l'eau Milli-Q[®] avant utilisation. Les aliquotes pour les analyses géochimiques (Carbone Organique Dissous (COD), mercure total dissous ((HgT)_D) et méthylmercure dissous ((MMHg)_D)) ont été collectées en bouteilles FEP et acidifiées à l'HCl (0.5 % v/v, Millipore Seastar) après filtration sur filtre stérile Sterivex[®]-HV 0.45 μm (Parker et al. 2005). Les échantillons pour le mercure total particulaire ((HgT)_P) et le méthylmercure particulaire ((MMHg)_P) ont été obtenus après filtration sur des membranes Teflon[®] hydrophiles (LCR, Millipore) de porosité 0.45 μm et de 47 mm de diamètre (Cossa et al. 1996).

Des profils de concentrations observées dans l'eau interstitielle et dans la colonne d'eau du baraque ont été mesurés sur des échantillons prélevés par la technique des membranes de dialyse (peeper) avec membranes HAPW de 0.45 μm de porosité. Les peepers en métacrylate ont été préalablement lavés à l'acide (tel

que décrit ci-dessus), remplis avec de l'eau Milli-Q et dégazés à l'azote pendant 15 jours. La zone d'accumulation de sulfures (ZAS) a été identifiée à l'aide de scotch sensible au sulfures, fixé sur le peeper, formant des complexes Ti-S sombre à la surface du scotch (Jezequel et al. 2007). Les aliquots destinés à l'analyse des concentrations en (MMHg)_D, COD, anions, sulfures et Fe²⁺ ont été prélevés dans les cellules du peeper tous les 3 cm et conservés dans les flacons FEP Teflon[®].

Les échantillons pour les majeurs ont été filtrés sur filtres PVDF de porosité 0.45µm et stockés dans des flacons en polyéthylène. Les échantillons pour l'analyse des cations ont été acidifiés (HNO₃ 2 % v/v, Seastar) et les échantillons pour l'analyse des anions congelés après filtration.

3.2. Méthodes géochimiques

3.2.1. Analyses chimiques

Les analyses de [(HgT)_D] and [(HgT)_P], [(MMHg)_D] et [(MMHg)_P] ont été effectuées par spectrométrie fluorescence atomique après conversion de toutes les espèces de mercure en Hg⁰ (Bloom et al. 1988), sur un détecteur de mercure Tekran[®] (Model 2500). Le principe de la méthode utilisé est l'amalgamation sur or de Hg⁰ décrit par Bloom et Fitzgerald pour le (HgT)_D (Bloom et al. 1988), la méthode d'éthylation de Liang et al. pour le (MMHg)_P (Liang et al. 1994) et la méthode d'hydruration de Tseng et al. pour le (MMHg)_D (Tseng et al. 1998). Le dosage du (HgT)_P a été effectué après digestion à l'HCl/HNO₃ dans un réacteur en Teflon PFA durant 10 heures à 70°C (Coquery et al. 1997). Les détails de la procédure sont décrits dans les publications de Cossa et collaborateurs (2002 et 2003). La qualité analytique a été assurée en analysant quelques échantillons plusieurs fois et les

erreurs sur la mesure sont généralement autour de 10 % et toujours inférieurs à 15% pour $[(\text{HgT})_{\text{D}}]$, $[(\text{HgT})_{\text{P}}]$, et $[(\text{MMHg})_{\text{D}}]$ ou 30 % pour le $[(\text{MMHg})_{\text{P}}]$. Les concentrations de $(\text{HgT})_{\text{D}}$ obtenues par réplicats sur des matériaux standards de référence (MSR) ne tombent jamais hors de la gamme de concentration donnée pour le standard certifié ORMS-3 ($12.6 \pm 1.1 \text{ pg g}^{-1}$). La détection limite pour HgT_{D} est de 0.05 ng L^{-1} . Celles pour le $(\text{MMHg})_{\text{D}}$ et le $(\text{MMHg})_{\text{P}}$ sont respectivement 0.01 ng L^{-1} et 0.05 ng g^{-1} . Puisque aucun MSR n'est disponible pour ce type d'analyse, sa quantification a été effectuée après contrôle des interférences possibles avec des spikes internes (Cossa et al. 2002).

Les concentrations de silice dissoute ($[\text{H}_4\text{SiO}_4^0]$) ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES), et le chlore, les sulfates et nitrates par $[\text{Cl}^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ et $[\text{NO}_3^-]$ par chromatographie ionique.

Le fer ferreux ($[\text{Fe}^{2+}]$) et les sulfures ($[\text{S}^{2-}]$) ont été mesurés à l'aide d'un colorimètre Hach® DR/850. La détection limite pour $[\text{Fe}^{2+}]$ est de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$, et de $10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$ pour $[\text{S}^{2-}]$.

Le carbone organique dissous [COD] a été dosé à l'aide d'un spectromètre infra-rouge Shimadzu® (NDIR), après oxydation humide dans une solution de persulfate de sodium à 100°C .

Le potentiel redox (Eh), le pH et la conductivité ont été mesuré in situ à l'aide d'un set multi-paramètres WTW® 340i.

3.2.2. Expériences de laboratoire

L'ajout de chaux éteinte aux eaux chargées est couramment utilisé pour accélérer la floculation et la décantation des particules en suspension (Kuyucak

2000). Des essais ont été effectués en laboratoire, dans des boîtes en métacrylate d'une contenance d'environ 6 dm^3 ($33 \times 8 \times 20 \text{ cm}$) en condition oxiques et anoxiques (boîte étanche dégazée à l'azote) visant à simuler des bassins de décantations. Ces boîtes ont été remplies d'eau prélevée dans la crique Combat et mélangée à du sol prélevé dans le flat de la même crique afin de reproduire la turbidité du baranque de la crique combat. Des ajouts de flocculant ont été effectués dans des boîtes témoin pour évaluer leur impact sur la méthylation du Hg. Des peepers ont été placés dans chacune de ces boîtes, à l'abri de la lumière pour une durée de trois mois.

3.2.3. Traitement statistique.

Puisque la majorité des données géochimiques n'étaient pas distribuées de façon normale, nous avons listé dans le tables les 6 paramètres suggérés par Webster (Webster 2001); la moyenne, l'erreur standard, la médiane, les 25th percentiles (25th perc.), 75th percentiles (75th perc.) et le nombre d'observation (N). Nous avons également effectué des tests non paramétriques ; le test de Mann-Whitney (*U* test), ou le test de Kruskal-Wallis (*H* test) pour comparer respectivement deux, ou plus de deux jeux de données. Toutes ces analyses statistiques ont été effectuées avec le logiciel Sigmastat®.

4. RESULTATS

4.1. Flux de Hg et turbidité au cours du suivi de la remise en exploitation.

Le bassin versant de la Crique Combat a été suivi pendant deux années, suite auxquelles une simulation d'activité d'orpaillage a été effectuée quelques dizaines de mètres en amont du Point de prélèvement. Les données présentées ci-dessous

tiennent lieux des émissions de mercure durant la mise en place de l'activité, ainsi qu'après la simulation d'exploitation du bas du bassin versant de la Crique Combat. Le chantier a débuté le en juin 2006 et a été effectué à la pelle mécanique suivant 4 étapes :

- Déforestation d'une surface d'environ un hectare
- Suppression des horizons organiques de surface (terre végétale)
- Creusement d'un canal de dérivation qui permettra d'alimenter les installations d'orpaillage, puis ouverture du canal de dérivation
- Ouverture d'un baraque de bas de chantier et lavage de gravier

Le suivi de l'exploitation a été poursuivi six mois plus tard (décembre 2006) afin d'étudier le système une fois stabilisé. Des prélèvements ont été effectués en amont et en aval du chantier.

4.1.1. Emissions de Hg à l'ouverture du chantier

L'ouverture d'un chantier d'orpaillage est la phase de l'exploitation qui provoque le plus de rejets particuliers dans le cours d'eau principal. En effet, en l'absence de bassin de rétention en aval, toute la charge particulaire est émise directement dans le cours principal sans phase de décantation (ce qui n'est plus le cas lorsque le premier baraque est ouvert). La phase de déforestation ne semble pas avoir d'impact majeur sur les émissions globales de Hg. La figure 2 met en évidence l'augmentation brutale de la turbidité lors des opérations de mise en place du chantier. Les phases creusement, d'ouverture du canal de dérivation, et de lavage du gravier aurifère augmentent les émissions particulières d'un facteur 1000 à 10 000 par rapport à l'état initial. Cette forte hausse de la turbidité a pour conséquence une hausse brutale des concentrations particulières en Hg total et MMHg lié à la remise

en suspension des grandes quantités de Hg dont l'origine est principalement liée à l'exploitation ancienne.

Durant la phase préliminaire de déforestation, le pH baisse d'une demie unité en raison de la mise en solution des acides organiques contenus dans le sol de surface, jusqu'à l'ouverture du canal où le pH augmente sensiblement par dilution de ces eaux avec celles de la crique. La forte hausse de la conductivité lors de l'ouverture du canal et du lavage du gravier, est liées à la hausse des concentrations en éléments majeurs (Mg, K, Na, Fe) dissous provenant de la solution du sol riche en éléments majeurs dissous et à la mise en solution des acides organiques et de leurs ions complexés. La concentration en $(\text{HgT})_D$ augmente parallèlement à celle des autres éléments dissous (Fig. 2). Une part de ces émissions peut être liée à la mise en solution de microbille de Hg^0 présentes dans les sols hydromorphes du flat. A l'inverse du $(\text{HgT})_D$, les concentrations en $(\text{MMHg})_D$ diminuent légèrement.

4.1.2 Flux de mercure

La comparaison entre les phases pré-, syn- et post exploitation met en évidence des fortes variations des flux de Hg en fonction de l'espèce chimique concernée (Tab. 1). L'image la plus forte est la hausse importante de la turbidité lors des premières phases de la mise en exploitation qui a pour conséquence une hausse brutale des flux particuliers de Hg total et de MMHg par un facteur de 13 et 57, respectivement (Tab. 1). Les flux en HgT et MMHg dissous demeurent, quant à eux, similaires à ceux observés avant l'exploitation.

Les concentrations en Hg mesurées en sortie du chantier, six mois après sa stabilisation, montrent que les concentrations en MMHg dissous sont à nouveau similaires à celle mesurées avant l'exploitation, alors que celles du HgT dissous

demeurent supérieures d'un facteur 2.4 à celles mesurées dans l'état initial (Tab. 1, 2 et 3). D'autre part la figure 3 met en évidence la hausse des émissions particulières lors d'évènements pluvieux, liées à l'érosion de la parcelle déboisée et du lit du canal de dérivation, et par conséquent la hausse des flux de $(\text{HgT})_p$.

4.1.3 Comparaison aux données de la littérature

Les concentrations de Hg dissous mesurées à l'exutoire de la crique Combat sont du même ordre de grandeur que celle des grands fleuves amazonien (eux même affectés par l'orpaillage). Par contre les concentrations mesurées en amont du flat orpaillé de la crique Combat sont plus proches des teneurs de la Loire ou des rivières sibériennes, considérée comme rivières « vierge ».

Très peu de données de MMHg sont accessible dans la littérature sur le système amazonien. Cependant nos données portant sur le MMHg dissous sont dans la gammes de concentrations donnée par Roulet (1999) sur la rivière Tapajos, qui est elle même alimentée par de nombreux affluents orpaillés.

4.2. Méthylation du mercure en contexte minier

Le profile de $(\text{MMHg})_D$ effectué durant la campagne de décembre 2007, six mois après la mise en place du baraque, met en évidence une production rapide et forte de MMHg dissous au niveau de l'interface eau/sédiment et dans la colonne d'eau (Tab. 4). Les concentrations en $(\text{MMHg})_D$ les plus élevées ($1.76 \pm 0.43 \text{ ng L}^{-1}$) ont été mesurées au niveau de la zone de transition où le potentiel redox chute pour atteindre des valeurs négatives, et où la production de sulfures et de fer ferreux est importante ($5.24 \pm 2.8 \text{ Fe}^{2+} \text{ mg L}^{-1}$). Les bactéries sulfato-reductrices et ferri-

réductrices sont donc considérées comme les agent principaux de méthylation. La bioaccessibilité du Hg aux bactéries méthylantes est certainement favorisée par les fortes teneurs en mercure présentes dans ces sols comme en témoigne la présence de billes de Hg élémentaire.

Ces teneurs très élevées en (MMHg)_D allant jusqu'à 2,5 ng L⁻¹ dépassent de 50 fois la teneur médiane de ces mêmes concentrations dans le cours d'eau principal à la sortie du chantier.

4.3. Expérimentations en laboratoire

Les simulations en laboratoire confirment l'absence de production de méthylmercure en conditions oxiques avec et sans ajout de flocculant (Tab. 4). Cependant, la simulation en condition anoxiques et en présence de flocculant révèle une forte production de (MMHg)_D au niveau de l'interface eau/sédiment (1.58 ± 0.44 ng L⁻¹) (Tab. 5). Etant donné l'absence de sulfures et la forte production de Fe(II) dissous (1.10 ± 0.68 ng L⁻¹) dans ces conditions, la production de (MMHg)_D est attribuée aux bactéries ferri-réductrices. Les concentrations mesurées dans la colonne d'eau sont du même ordre de grandeur que celles mesurée dans le baranque de la crique Combat.

5. DISCUSSION ET PERSPECTIVES

La mise en place d'un chantier d'orpaillage est la phase de l'exploitation où les émissions instantanées de Hg sont les plus importantes tant au niveau particulaire que dissous. Ces émissions sont encore plus importantes lorsque le site a été préalablement orpillé au Hg. Cependant, à long terme, l'érosion superficielle des surfaces déforestées et des canaux de dérivation, soumis aux intenses

précipitations tropicales, est également une forte source d'émissions de Hg dissous et particulaires dont les flux cumulés sont certainement supérieures à ceux enregistrés lors de la mise en place de l'exploitation.

L'utilisation des baranques pour la décantation des particules, s'avère problématique car la stratification et la formation rapide de conditions réductrices favorisent la production de méthylmercure via les bactéries méthylantes. L'utilisation de chaux éteinte comme flocculant permettant d'accélérer les rendements de décantation s'avère une solution simple et peu onéreuse pour l'industriel minier. Cependant, ce procédé doit être accompagné du renouvellement des eaux de bassins afin de limiter la création de condition anoxiques, car l'ajout de flocculant n'est pas limitant pour les bactéries méthylantes.

La limitation de la formation des conditions anoxiques est également dépendante des conditions drainantes du sédiment formé au fond du baranque. En effet, l'accumulation de particules fines induit une forte compaction et une imperméabilité du sédiment qui limite le drainage des eaux de pluies. L'utilisation de chaux permet d'améliorer la structure physique du sol en réduisant la formation de croûte en surface, en augmentant la percolation d'eau et en réduisant l'érosion du sol. Le chaulage facilite également la pénétration des racines et la percolation de l'eau à travers le sol.

Les fortes concentrations en Hg dans ces matériaux inhibent le développement de la microfaune et de la biomasse. Suite à ces perturbations et sans intervention humaine, il a été établi que peu de végétation était capable de croître sur ces sols et que même les plantes indigènes avaient une croissance limitée (Bradshaw 1997). Le renouvellement de la structure du sédiment doit donc passer par un stade de réhabilitation initié par le minier dont le succès dépendra de la

restauration de la fertilité du sol qui comprend les composants physico-chimiques et le recouvrement des fonctions biologiques (spécialement microbienne). En effet, une étude de réhabilitation d'un site minier de la mine Boulanger a mis en évidence une accélération des fonctions de reconstruction du sol suite à la reforestation (Schimann 2005). Schimann et collaborateurs (2005) ont également montré que 6 ans après l'introduction de plantes, la microfaune du sol avait recouvré un fonctionnement proche de ceux relevés dans des forêts témoins.

6. CONCLUSIONS

L'industrie aurifère est à l'origine d'importantes émissions de Hg et MMHg sous formes particulaires et dissoutes vers les hydrosystèmes guyanais même quand elles n'utilisent pas le mercure pour l'amalgamation de l'or. Les artisans et industriels miniers sont aujourd'hui fortement incités à contrôler et limiter ces émissions par le règlement général des industries extractives (RGIE) ainsi que par la direction régionale de l'industrie de la recherche et de l'environnement (DRIRE). Les solutions discutées dans cette publication permettent d'envisager l'amélioration du traitement des rejets de mines et de limiter la production de méthylmercure, la forme la plus toxique et bioaccumulable du mercure. La floculation et la décantation des particules à l'aide de chaux éteinte, couplée à la réhabilitation des sites par reforestation semble donc être la méthode la plus adaptée, pour les mines du secteur aurifère, pour réduire les émissions particulaire et limiter la formation de méthylmercure.

Références bibliographiques

Barkay, T., M. Gillman and R. Turner (1997). "Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury." Appl. Environ. Microbiol. **63**(11): 4267-4271.

- Barret, J. (2004). Illustrated Atlas of French Guyana (in French). Cayenne, French Guyana Publications.
- Bloom, N. S. and W. F. Fitzgerald (1988). "Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapor atomic fluorescence detection." Anal. Chim. Acta **208**: 151-161.
- Boudou, A., R. Maury-Brachet, M. Coquery, G. Durrieu and D. Cossa (2005). "Synergic Effect of Gold Mining and Damming on Mercury Contamination in Fish." Environ. Sci. Technol. **39**(8): 2448-2454.
- Bradshaw, A. (1997). "Restoration of mined lands - using natural processes." Ecological Engineering **8**: 255-269.
- Charlet, L. and A. Boudou (2002). "Cet or qui file un mauvais mercure." La Recherche, Rubrique "Savoirs" **359**: 52-59.
- Clarkson, T. W. (1992). "Mercury: major issues in environmental health." Env. Health Persp. **100**: 31-38.
- Coquery, M., D. Cossa and J. Sanjuan (1997). "Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries." Marine Chem. **58**(1-2): 213-227.
- Cordier, S. and M. Garel (1999). Risques neurotoxiques chez l'enfant liés à l'exposition au méthylmercure en Guyane Française. Paris.
- Cossa, D., B. Averty, J. Bretaudeau and A. S. Senard (2003). Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines. Méthodes d'analyse en milieu marin.
- Cossa, D., M. Coquery, C. Gobeil and J. Martin (1996). Mercury fluxes at the ocean margins. Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. W. Baeyens: 229-247.
- Cossa, D., M. Coquery, K. Nakhle and D. Claisse (2002). Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. Méthodes d'analyse en milieu marin.
- Degay, E., B. Joseph, J. L. Nagel, J. P. Pallier and R. Doualance (1995). Inventaire minier du département de la Guyane. Carte géologique à 1/500000., BRGM (Bureau de Recherche Géologique et Minière).
- Dolbec, J., D. Mergler, C. J. Sousa Passos, S. Sousa de Morais and J. Lebel (2000). "Methylmercury exposure affects motor performance of a riverine population of the Tapajos river, Brazilian Amazon." Internat. Arch. Occup. Environ. Health **73**: 195-203.
- DRIRE (2006). Nouvelle baisse de la production déclarée. Antiane. **66**: 14-66.
- Fitzgerald, W. F. and C. H. Lamborg (2003). Geochemistry of mercury in the environment. Treatise on Geochemistry, Elsevier. **9**: 107-148.
- Fleming, E. J., E. E. Mack, P. G. Green and C. N. Douglas (2006). "Mercury methylation from unexpected sources : molybdate-inhibited freshwater sediments and iron-reducing bacterium." Appl. Environ. Microbiol. **72**(1): 457-464.
- Frery, N., R. Maury-Brachet, E. Maillot, M. Deheeger, B. de Merona and A. Boudou (2001). "Gold-Mining Activities and Mercury Contamination of Native Amerindian Communities in French Guiana: Key Role of Fish in Dietary Uptake." Environmental Health Perspectives **109**(5): 449-456.
- Grandjean, P., R. White, A. Nielsen, D. Cleary and E. C. de Oliveria Santos (1999). "Methylmercury neurotoxicity in Amazonian children downstream from gold mining." Environ. Health Persp. **107**: 587-591.
- Guedron, S., C. Grimaldi, C. Chauvel, C. Spadini and M. Grimaldi (2006). "Weathering versus atmospheric contributions to mercury concentrations in French Guiana soils." Appl. Geochem. **21**: 2010-2022.

- Herschy, R. W. (1995). Streamflow Measurement, Elsevier Applied Science.
- Huart, D., J. P. Bachelard, B. Céleste, D. Diman-Antenor, J. Harnois, V. Hecquet and D. Huart (2005). "Orpaillage." Antiane (INSEE) **66**: 14-15.
- Huchon, J. (1997). Rapport N° 216 : PJJ portant extension partielle et adaptation du code minier aux départements d'outre-mer. Commission des Affaires économiques. Paris, Sénat.
- Jezequel, D., R. Brayner, E. Metzger, E. Viollier, F. Prevot and F. Fievet (2007). "Two-dimensional determination of dissolved iron and sulfur species in marine sediment pore-waters by thin-film based imaging. Thau lagoon (France)." Estuarine Coastal Shelf Sci. **72**(3): 420-431.
- Kuyucak, N. (2000). "Microorganisms, biotechnology and acid rock drainage - Emphasis on passive-biological control and treatments methods." Mineralogical and metallurgical Processing **17**: 85-95.
- Liang, L., N. S. Bloom and M. Horvat (1994). "Simultaneous determination of Mercury speciation in biological materials by GC/CVAFS after ethylation and room-temperature precollection." Clin. Chem. **40**(4): 602-607.
- Milési, J. P., E. Egal, P. Ledru, Y. Vernhet, D. Thiéblemont, A. Cocherie, M. Tegzey, B. Martel-Jantin and P. Lagny (1995). "Les minéralisations du Nord de la Guyane française dans leur cadre géologique." Chronique de la Recherche Minière **518**: 5-58.
- Muresan, B. (2006). Mercury geochemistry in the *continuum* of Petit Saut reservoir and the Sinnamary estuary, French Guiana (in French). PhD Thesis, University of Bordeaux I: 264.
- Parker, J. L. and N. S. Bloom (2005). "Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation." Sci. Total Environ. **337**(1-3): 253-263.
- Schimann, H. (2005). Impacts de perturbations liées à l'orpaillage sur l'évolution des communautés et fonctionnalités microbiennes d'un sol. Kourou, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts: 103.
- Taubira-Delannon, C. (2000). L'or en Guyane, éclats et artifices. Paris, Assemblée nationale.
- Tseng, C. M., A. de Diego, H. Pinaly, D. Amouroux and O. F. X. Donard (1998). "Cryofocusing coupled to atomic absorption spectrometry for rapid and simple mercury speciation in environmental matrices." J. Anal Atom Spectro. **13**: 755-764.
- UNEP (2002). Global mercury assessment. Geneva, United Nations Environmental Programme: 78.
- Webster, R. (2001). "Statistics to support soil research and their presentation." Eur. J. Soil Sci. **52**(2): 331-340.

Figures et tables

Figure 1 : Localisation du site d'étude (Crique Combat) sur la carte de Guyane Française. Carte schématique du bassin versant de la Crique Combat et localisation du baraque et du point de prélèvement sur la crique.

Figure 2 : Variation de la turbidité, de la conductivité, du pH et des concentrations en éléments dissous (Si, K, Na, (MMHg)_D, (HgT)_D) durant la mise en exploitation.

Figure 3 : Variation de la charge particulaire en fonction de l'intensité de la pluie (pluie cumulée), du Hg particulaire en fonction de la charge particulaire et des émissions de Hg total dissous et de MMHg en fonction du débit six mois après la fin de l'exploitation.

Figure 1

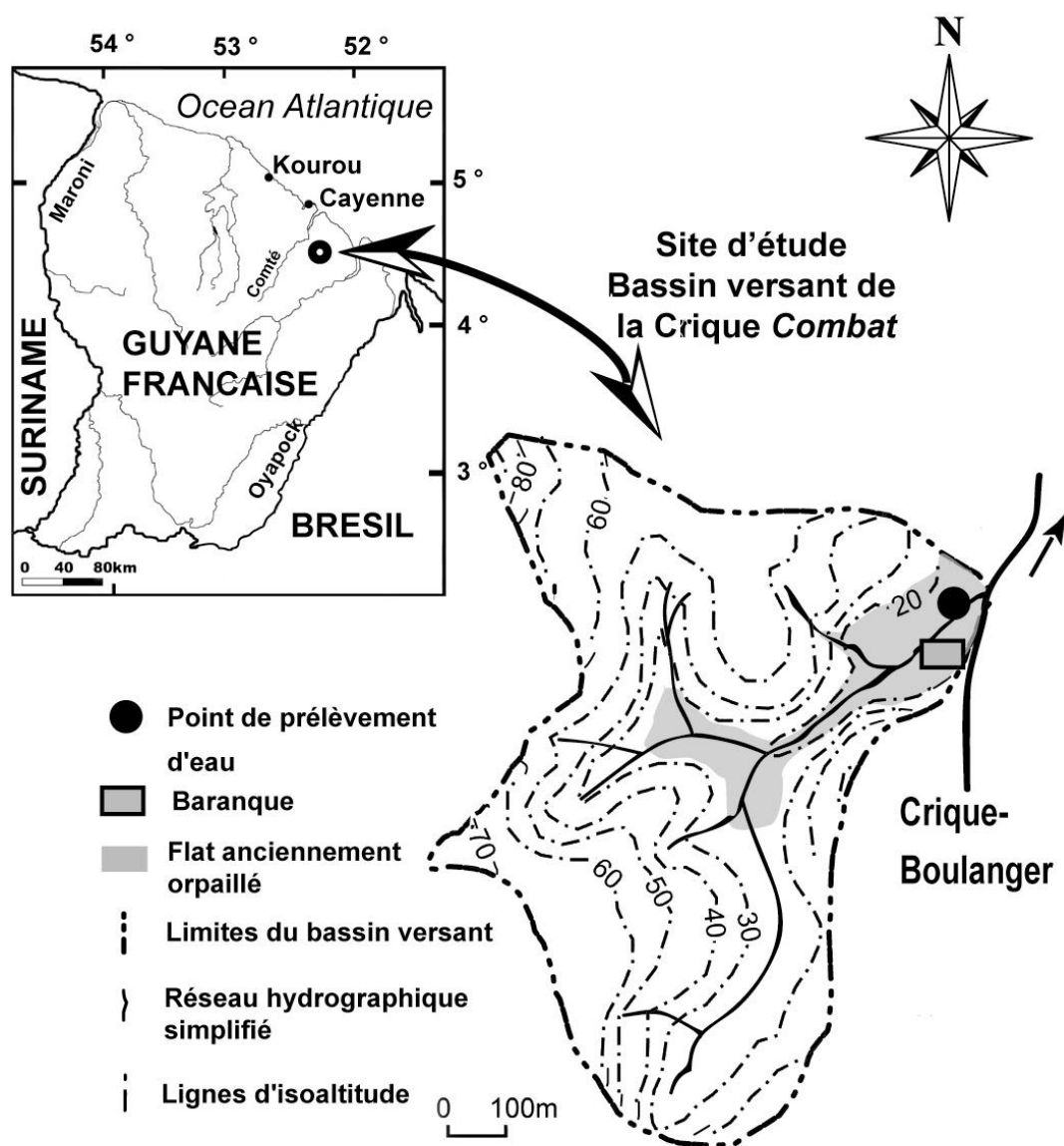


Figure 2 :

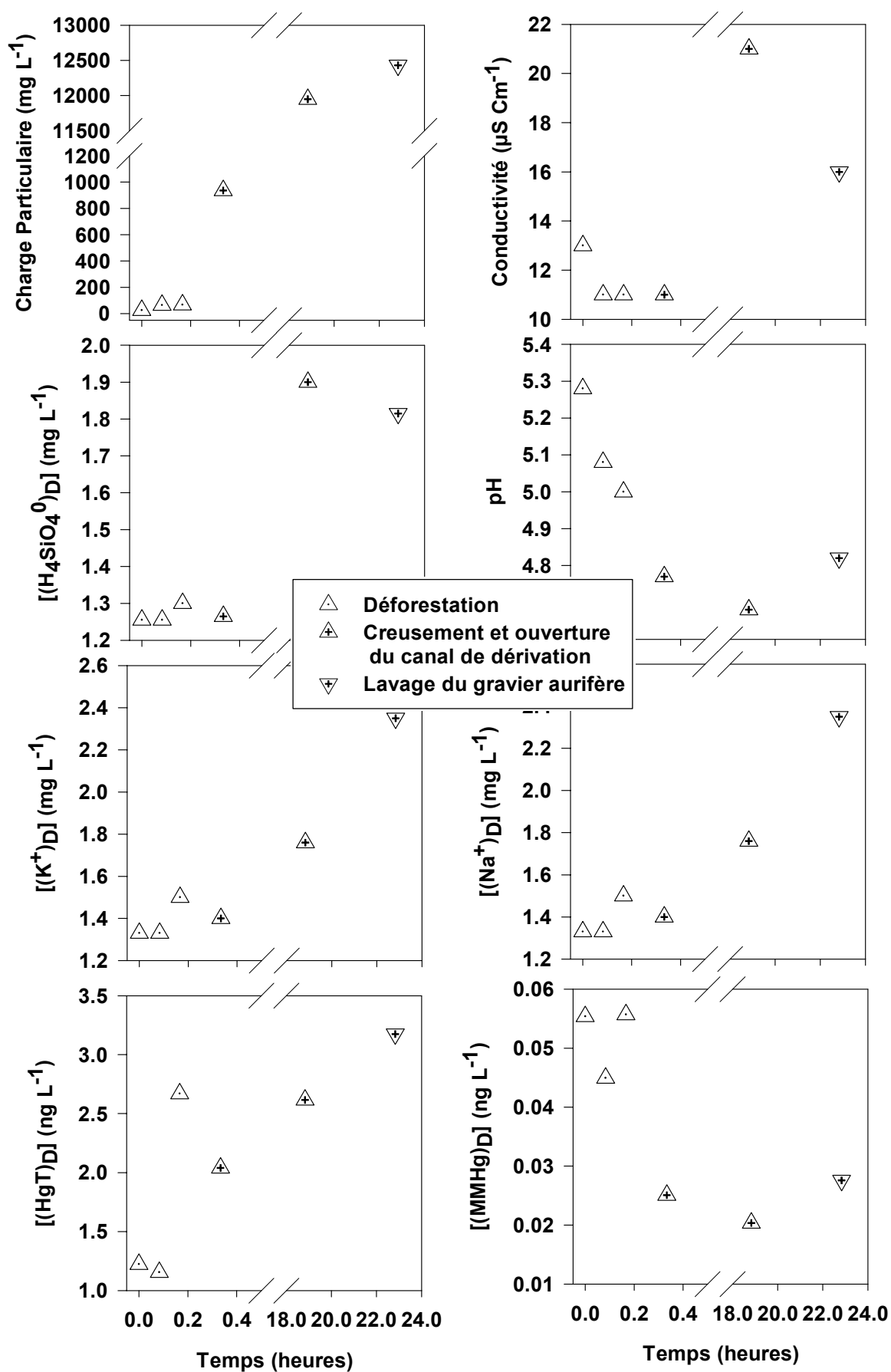


Figure 3

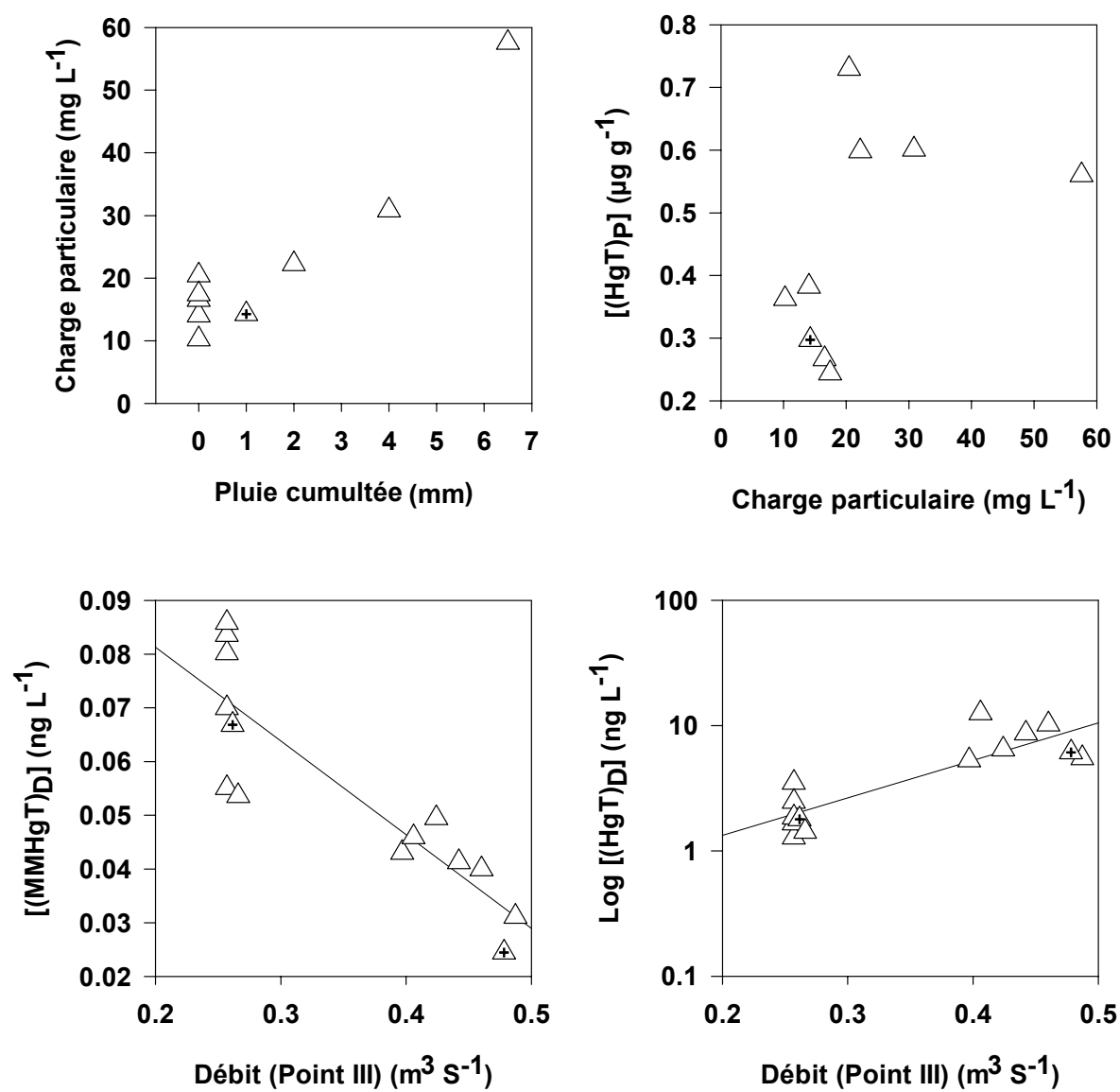


Table 1 : Concentrations et flux de Hg et MMHg dissous et particulaires à l'exutoire du BV de la Crique Combat pré-, syn- et post-exploitation.

Données pré- exploitation								
	[(HgT) _D] (ng L ⁻¹)	[(HgT) _P] (µg g ⁻¹)	[(MMHg) _D] (ng L ⁻¹)	[(MMHg) _P] (ng g ⁻¹)	Flux [(HgT) _D] (µg s ⁻¹ km ⁻²)	Flux [(HgT) _P] (µg s ⁻¹ km ⁻²)	Flux [(MMHg) _D] (ng s ⁻¹ km ⁻²)	Flux [(MMHg) _P] (ng s ⁻¹ km ⁻²)
Moyenne	4.78	1.99	0.062	9.59	0.63	2.9	0.51	21.6
Erreur Standard	1.46	0.94	0.005	1.28	0.28	1.2	4.2	3.8
Médiane	1.75	0.88	0.06	6.80	0.12	1.1	4.2	14
25 th perc.	1.16	0.62	0.04	5.32	0.06	0.45	1.5	4.8
75 th perc.	3.5	1.08	0.08	11.7	0.27	2.8	6.2	26
N	52	42	52	44	42	41	32	37
Données syn-exploitation								
Moyenne	2.15	1.23	0.04	4.18	0.16	323	2.63	1 048
Erreur Standard	0.34	0.31	0.01	0.65	0.04	184	0.44	666
Médiane	2.33	1.27	0.04	4.68	0.13	63	2.81	178
25 th perc.	1.22	0.59	0.03	2.57	0.08	1.8	1.36	29.3
75 th perc.	2.67	1.60	0.06	5.29	0.18	904	3.71	1 832
N	6	6	6	6	6	6	6	6
Données post-exploitation								
Moyenne	4.91	0.45	0.06					
Erreur Standard	0.96	0.06	0.01					
Médiane	4.40	0.38	0.05					
25 th perc.	1.79	0.29	0.04					
75 th perc.	6.47	0.60	0.07					
N	14	9	14					

Table 2 : Comparaison des données obtenues sur le site de la Crique Combat aux données de la littérature.

Site	[(HgT) _D] (ng L ⁻¹)	[(HgT) _P] (µg g ⁻¹)	[(MMHg) _D] (ng L ⁻¹)	[(MMHg) _P] (ng L ⁻¹)	References
European sites data					
Vosges, rivière Industrie Chlore-alkalie (Brésil)	0.12	0.11 – 0.24			(Hissler et al. 2006)
Rivière du Mt Amiata (Italy)	0.4 – 70				(Ferrara et al. 1991)
Loire (Brésil)	0.82 ± 0.42	0.19 ± 0.126			(Coquery et al. 1997)
Seine (Brésil)	2.3 ± 1.94	1.08 ± 0.52			(Coquery et al. 1997)
Lac forestier (Suède)	5.0 ± 1.8				(Lindstrom 2001)
Etang de Thau (interface eau-sédiment) (Brésil)	3 – 17	0.34 ± 0.06	0.1 – 0.5	0.07 – 0.5	(Muresan et al. 2007)
Bassin versant d'une forêt boréale (Nyanget, Suède)			0.13 – 0.96		(Skylberg et al. 2003)
North America data					
Rain Throughfall Region Boréale Ontario (USA)	10 ± 7 20 ± 12		0.12 ± 0.06 0.22 ± 0.11		(ST Louis et al. 2001)
Lac en Ontario (USA)			0.05 – 0.9		(Mailman et al. 2006)
Pluie Minesota	8 – 20		0.18 ± 0.002		(Glass et al. 1999)
Rivière Alabama (USA)			0.03 – 1.5		(Warner et al. 2005)
Bassin versant Minnesota (USA)			0.2 – 0.35		(Balogh et al. 2005)
Rivières de Californie (USA)	2.2 – 6.0				(Gill et al. 1990)
Estuaires Texas (USA)	0.02 – 2.72				(Stordal et al. 1996)
Eaux douces Western Maryland (USA)	1.7 ± 1.06		0.06 ± 0.06		(Lawson et al. 2001)
Baie de San Francisco (USA)	0.1 - 1.2	0.36 ± 0.12	0.01 - 0.46		(Conaway et al. 2003)
Arctic region data					
Rivière sibérienne et côte arctique	0.3 – 1.0	0.05 – 0.17			(Coquery et al. 1995)
South America (Amazonia) data					

Madeira (Brazil)	0.5 – 3.5	0.014 – 0.343			(Lechler et al. 2000)
Fleuve Rio Negro (Brésil)	1.9 ± 0.7				(Fadini et al. 2001)
Rivière Madeira (Brésil)		0.04 ± 0.02			(Bastos et al. 2006)
Rivière de l'état d'Acre (Brésil)		0.06 ± 0.049			(Brabo et al. 2003)
Eau de mangrove (Guyane française)		0.03 – 0.514			(Marchand et al. 2006)
Rivière Tapajos (Brésil)	0.43 – 2.81		0.02 – 0.24		(Roulet et al. 1998) (Roulet et al. 1999)
Tapajos Arapuins Amazon	1.4 ± 0.4 0.6 ± 0.2 1.9 ± 0.9	0.21 ± 0.23 0.42 ± 0.33 0.15 ± 0.20			(Roulet et al. 2001)
Amont Crique Combat	0.94 ± 0.13	0.25 ± 0.13	0.006 ± 0.004	1.8 ± 0.4	(Cette étude)
Exutoire Crique Combat	1.75 ± 1.46	0.88 ± 0.94	0.056 ± 0.005	6.8 ± 1.3	(Cette étude)

Table 3 : Moyenne, erreur standard, médiane, 25 et 75 percentiles et nombre d'échantillons, des concentrations en (MMHg)_D et Fe²⁺ dans la colonne d'eau, l'interface eau/sédiment et l'eau interstitielle du baranque du flat du bassin versant de la crique Combat. Les signes + et – indiquent ou non la présence de sulfures sur le scotch sensible.

		Moyenne	Erreur standard	Médiane	25 th perc.	75 th perc.	(N)
Colonne d'eau oxique (Eh>50mV)	[MMHg] (ng L ⁻¹)	0.921	0.003	0.921	0.92	0.92	2
	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	0	0	0	0	0	2
	[S ²⁻] (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	-	2
Interface eau/sédiment suboxique (-50<Eh<50mV)	[MMHg] (ng L ⁻¹)	1.76	0.43	1.54	1.19	2.28	3
	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	5.24	2.82	5.24	2.42	8.07	2
	[S ²⁻] (mg L ⁻¹)	+	+	+	+	+	3
Eau interstitiel sédiment anoxique (Eh<-50mV)	[MMHg] (ng L ⁻¹)	0.52	0.14	0.48	0.27	0.76	4
	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	10.3	3.31	9.45	6.25	14.3	4
	[S ²⁻] (mg L ⁻¹)	+	+	+	+	+	4

Table 4 : Moyenne, erreur standard, médiane, 25 et 75 percentiles et nombre d'échantillons, des concentrations en (MMHg)_D et Fe²⁺ dans les colonnes d'eau et dans les eaux interstitielles des essais expérimentaux de simulation de bassin de décantation avec ou sans ajouts de flocculant en conditions oxiques.

Simulation en conditions oxiques			Moyenne	Erreur standard	Médiane	25 th perc.	75 th perc.	(N)
Avec ajout de chaux éteinte	Colonne d'eau	[MMHg] (ng L ⁻¹)	0.085	0.021	0.04	0.01	0.15	16
		[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	0.003	0.001	0	0	0	16
	Eau interstitielle du sédiment	[MMHg] (ng L ⁻¹)	0.025	0.010	0.03	0.01	0.04	4
		[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	0.044	0.044	0	0	0.09	4
Contrôle (sans ajout de chaux)	Colonne d'eau	[MMHg] (ng L ⁻¹)	0.031	0.007	0.04	0.02	0.04	14
		[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	0.18	0.051	0.16	0	0.27	14
	Eau interstitielle du sédiment	[MMHg] (ng L ⁻¹)	0.096	0.036	0.09	0.040	0.15	4
		[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	0.010	0.009	0	0	0.02	4

Table 5 : Moyenne, erreur standard, médiane, 25 et 75 percentiles et nombre d'échantillons, des concentrations en (MMHg)_D et Fe²⁺ dans les colonnes d'eau et dans les eaux interstitielles des essais expérimentaux de simulation de bassin de décantation avec ajouts de flocculant en conditions anoxiques.

Simulation en conditions Anoxiques			Moyenne	Erreur standard	Médiane	25 th perc.	75 th perc.	(N)
Avec ajout de chaux éteinte	Colonne d'eau	[MMHg] (ng L ⁻¹)	0.36	0.039	0.414	0.29	0.45	16
		[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	0.06	0.010	0.051	0.04	0.095	14
	Eau interstitielle du sédiment	[MMHg] (ng L ⁻¹)	1.58	0.44	1.84	0.95	2.22	4
		[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	1.10	0.68	0.72	0.06	2.13	4

Références bibliographiques de la table 2 :

- Balogh, S. J., Y. H. Nollet and H. J. Offerman (2005). "A comparison of total mercury and methylmercury export from various Minnesota watersheds." Science of The Total Environment **340**(1-3): 261-270.
- Bastos, W. R., J. P. O. Gomes, R. C. Oliveira, R. Almeida, E. L. Nascimento, J. V. E. Bernardi, L. D. de Lacerda, E. G. da Silveira and W. C. Pfeiffer (2006). "Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil." Science of The Total Environment **368**(1): 344-351.
- Brabo, E. S., R. S. Angelica, A. P. Silva, K. R. F. Faial, A. F. S. Mascarenhas, E. C. O. Santos, I. M. Jesus and E. C. B. Loureiro (2003). "Assessment of mercury levels in soils, waters, bottom sediments and fishes of the Acre state in brazilian amazon." Water Air Soil poll. **147**: 61-77.
- Conaway, C. H., S. Squire, R. P. Mason and A. R. Flegal (2003). "Mercury speciation in the San Francisco Bay estuary." Marine Chemistry **80**(2-3): 199-225.
- Coquery, M., D. Cossa and J. Martin (1995). "The distribution of dissolved and particulate mercury in three Siberian estuaries and adjacent arctic coastal waters." Water, Air, and Soil Pollution **80**: 653-664.
- Coquery, M., D. Cossa and J. Sanjuan (1997). "Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries." Marine Chem. **58**(1-2): 213-227.
- Fadini, P. S. and W. F. Jardim (2001). "Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury?" The Science of The Total Environment **275**(1-3): 71-82.
- Ferrara, R., B. E. Maserti and R. Breder (1991). "Mercury in abiotic and biotic compartments of an area affected by a geochemical anomaly (Mt. Amiata, Italy)." Water, Air, & Soil Pollution **56**(1): 219-233.
- Gill, G. A. and K. W. Bruland (1990). "Mercury speciation in surface freshwater systems in California and other areas." Environ. Sci. Technol. **24**(9): 1392-1400.
- Glass, G. E. and J. A. Sorensen (1999). "Six-Year Trend (1990-1995) of Wet Mercury Deposition in the Upper Midwest, U.S.A." Environ. Sci. Technol. **33**(19): 3303-3312.
- Hissler, C. and J.-L. Probst (2006). "Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: The important trapping role of the organic matter." Science of The Total Environment **361**(1-3): 163-178.
- Kuyucak, N. (2000). "Microorganisms, biotechnology and acid rock drainage - Emphasis on passive-biological control and treatments methods." Mineralogical and metallurgical Processing **17**: 85-95.
- Lawson, N. M. and R. P. Mason (2001). "Concentration of Mercury, Methylmercury, Cadmium, Lead, Arsenic, and Selenium in the Rain and Stream Water of Two Contrasting Watersheds in Western Maryland." Water Res. **35**(17): 4039-4052.
- Lechler, P. J., J. R. Miller, L. D. Lacerda, D. Vinson, J.-C. Bonzongo, W. B. Lyons and J. J. Warwick (2000). "Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments?" Sci. Total Environ. **260**: 87-96.
- Lindstrom, M. (2001). "Distribution of particulate and reactive mercury in surface waters of Swedish forest lakes -- an empirically based predictive model." Ecol. Modell. **136**(1): 81-93.

- Mailman, M. and R. A. D. Bodaly (2006). "The burning question: Does burning before flooding lower methyl mercury production and bioaccumulation?" Science of The Total Environment
- Selected papers from the 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Ljubljana, Slovenia June 27 - July 2, 2004 **368**(1): 407-417.
- Marchand, C., E. Lallier-Verges, F. Baltzer, P. Alberic, D. Cossa and P. Baillif (2006). "Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana." Marine Chemistry **98**(1): 1-17.
- Muresan, B., D. Cossa, D. Jezequel, F. Prevot and S. Kerbellec (2007). "The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation." Estuarine Coastal Shelf Sci. **72**(3): 472-484.
- Roulet, M., M. Lucotte, R. Canuel, N. Farella, Y. G. D. Freitas Goch, J. R. Pacheco Peleja, J.-R. D. Guimaraes, D. Mergler and M. Amorim (2001). "Spatio-Temporal Geochemistry of Mercury in Waters of the Tapajos and Amazon Rivers, Brazil." Limnology and Oceanography **46**(5): 1141-1157.
- Roulet, M., M. Lucotte, J. Dolbec, Y. F. Gogh and J. R. P. Pelaja (1999). Mercury bioaccumulation in two fish communities on the Tapajos River, Brazilian Amazon. 5th International Conference Mercury as a Global Pollutant. Rio de Janeiro, Brazil.
- Roulet, M., M. Lucotte, A. Saint-Aubin, S. Tran, I. Rhéault, N. Farella, E. De Jesus DA Silva, J. Dezencourt, C. J. Sousa Passos, G. Santos Soares, J. R. D. Guimaraes, D. Melger and M. Amorim (1998). "The geochemistry of Hg in central amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower tapajos river valley-, para state, Brazil." Sci. Tot. Environ. **223**: 297-313.
- Skyllberg, U., J. Qian, W. Frech, K. Xia and W. F. Bleam (2003). "Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment." Biogeochemistry **64**: 53-76.
- ST Louis, V. L., J. W. M. Rudd, C. A. Kelly, B. D. Hall, K. R. Rolfhus, K. J. Scott, S. E. Linberg and W. Dong (2001). "Importance of the forest canopy to fluxes of methyl mercury and total mercury to boreal ecosystems." Environmental Science and Technology **35**: 3089-3098.
- Stordal, M. C., G. A. Gill, L.-S. Wen and P. H. Santschi (1996). "Mercury Phase Speciation in the Surface Waters of Three Texas Estuaries: Importance of Colloidal Forms." Limnol. Oceano. **41**(1): 52-61.
- Warner, K. A., J.-C. J. Bonzongo, E. E. Roden, G. M. Ward, A. C. Green, I. Chaubey, W. B. Lyons and D. A. Arrington (2005). "Effect of watershed parameters on mercury distribution in different environmental compartments in the Mobile Alabama River Basin, USA." Science of The Total Environment **347**(1-3): 187-207.

Chapitre V

Conclusion générale

1. Rappel des objectifs

Le programme « Mercure en Guyane, phase II » avait pour objectif principal la compréhension des mécanismes biogéochimiques contrôlant les différentes étapes du cycle du mercure en Guyane, depuis les sources d'origines naturelles et anthropiques (érosion de sols, amalgamation) jusqu'aux transferts des formes chimiques du métal le long des chaînes trophiques aquatiques et *in fine* jusqu'aux populations humaines consommatrices de poissons carnivores/piscivores, et pour objectif secondaire, de disposer de données et de supports d'information pour une meilleure définition des politiques de gestion de l'environnement et de l'aménagement du territoire, en intégrant le maintien de la qualité des systèmes naturels et de la santé des populations.

Le programme était divisé en trois axes², dont le troisième, dans lequel s'inscrit cette recherche doctorale visait quant à lui à quantifier l'impact de l'implantation d'un site d'orpaillage sur les émissions de Hg vers les cours d'eau récepteurs, par augmentation de l'érosion des sols contaminés en Hg, quelle que soit son origine. Ceci passait par l'évaluation de l'augmentation des flux de Hg liée à l'exploitation de sites récents ou anciens en les comparant à ceux issus de sites en condition « naturelle ». L'identification des formes ou espèces du Hg émises par ces sites miniers a conduit à l'obtention de données originales et fondamentales au regard de la compréhension et de la quantification de l'impact des activités d'orpaillage sur la contamination de l'environnement. Ces données ont vocation à

² L'axe I : Inventaire des niveaux de contamination des hydrosystèmes continentaux de Guyane par le mercure ;
l'axe II : Extension de la contamination mercurielle dans la zone aval du barrage de Petit-Saut et recyclage du mercure dans l'estuaire du Sinnamary et la zone côtière adjacente

être utilisées pour une meilleure définition des politiques de gestion des activités minières en Guyane française et dans les pays du bassin amazonien.

Les objectifs des recherches développées dans cette thèse qui concernent autant la population que les industriels miniers étaient de :

- préciser la spéciation et la distribution du mercure et de ses phases porteuses dans les systèmes pédologiques guyanais ;
- identifier et localiser les zones de méthylation ainsi que les paramètres favorisant la méthylation ;
- quantifier les flux de Hg et MMHg dissous et particulaire en distinguant les zones contaminées et non-contaminées par l'orpaillage ;
- quantifier les émissions particulaires et dissoutes de Hg et MMHg lors de la mise en place d'une exploitation aurifère ;
- évaluer les méthodes de floculation visant à réduire ces émissions et diminuant la turbidité de l'eau dans les bassins de décantation ;
- évaluer l'impact de l'utilisation de flocculants pour accélérer la décantation sur les transformations chimiques du Hg.

Nous avons essayé d'y répondre en étudiant chacun des compartiments concernés (la couverture pédologique, le réseau hydrographique, et de manière partielle, l'atmosphère et la canopée) et leurs interactions, afin de comprendre la dynamique du mercure dans l'écosystème étudié. Les articles présentés dans cette thèse rassemblent les données principales et les interprétations qui permettront

d'enrichir les connaissances sur la problématique « mercure » en milieu tropical humide.

2. Rappel des principaux résultats

L'ensemble des données récoltées, tant au cours des six missions (2004-2007) sur le site pilote de la crique Combat (concession de la mine Boulanger) qu'au cours d'expériences de laboratoire, est présenté dans les 5 articles de cette thèse.

Article I : Les processus pédogénétiques affectant les réserves naturelles de mercure dans les sols tropicaux ont été étudiés. Les deux sources possibles du Hg sont : (i) le Hg lithogène provenant de l'érosion *in situ* des matériaux parentaux, et (ii) le Hg exogène provenant de l'accumulation à long terme des apports atmosphériques de Hg issu ou non des activités industrielles. La comparaison des concentrations en Hg lithogène (calculé à partir des concentrations d'éléments résistants à l'altération) à celles du Hg exogène (quantifié par la différence $[\text{Hg}]_{\text{total}} - [\text{Hg}]_{\text{lithogène}}$) a montré que la part issue de l'altération est faible devant celle de l'atmosphère. Les concentrations de $[\text{Hg}]_{\text{exogène}}$ les plus importantes ont été calculées pour l'horizon supérieur d'un acrisol situé à proximité d'un site d'orpaillage utilisant du mercure liquide pour l'amalgamation. En conditions « naturelles », les teneurs en Hg total ($0.01\text{-}0.50 \mu\text{g g}^{-1}$), ainsi qu'en $[\text{Hg}]_{\text{lithogène}}$ et $[\text{Hg}]_{\text{exogène}}$ diminuent verticalement et latéralement au sein du système pédologique (ferralsol – acrisol – sols hydromorphes).

Articles II : La couverture pédologique de Guyane française est un compartiment de stockage et de transformation du mercure naturel et anthropique.

L'utilisation d'extractions sélectives, couplées à la diffraction des rayons X et à la microfluorescence X, a permis l'identification et la quantification des phases porteuses du Hg au sein des sols. Dans les sols naturels, les phases porteuses du Hg identifiées sont la matière organique (groupements soufrés) et les oxydes de fer amorphes et cristallins dont l'abondance dépend des conditions géochimiques qui varient le long des toposéquences. Le Hg anthropique dans les sols hydromorphes ($0.82 \pm 0.35 \mu\text{g g}^{-1}$) du bas fond de la crique Combat, issu des anciennes activités d'orpaillage, a été identifié sous formes de micro-billes de Hg élémentaire isolées ou amalgamées à l'or, et dans une moindre mesure sous forme divalente (Hg^{II}), associé à la matière organique et aux oxydes de fer et d'aluminium. Le couplage de méthodes chimiques et physiques a permis de caractériser la sélectivité réelle des extractants, d'identifier les recouvrements et les limites de la méthode.

Article III : Les bassins de décantation d'effluent miniers sont des réacteurs bio-géochimiques qui présentent des gradients redox prononcés à l'interface eau/sédiment où des teneurs élevées en MMHg_D ($1.0\text{-}2.5 \text{ ng L}^{-1}$) ont été mesurées. Ces concentrations élevées sont reliées à la méthylation biologique (bactéries sulfato et ferri-réductrices : BSR et BFR) et localisées au niveau ou au dessus de l'interface eau/sédiment (correspondant à une couche néphéloïde), où les conditions sont suboxiques (oxique anaérobie) et la concentration de particules en suspension forte. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées dans le bassin récemment implanté dans le bas fond orpaillé de la mine Combat et attribuées aux fortes teneurs en Hg et à la présence de billes de Hg^0 . Bien que les BFR soient impliquées dans la méthylation du Hg, la présence de fortes concentrations de (Fe^{II}) ($> 2\text{mg L}^{-1}$) semble un facteur limitant pour la méthylation. Les simulations en laboratoire ont mis en

évidence la méthylation du Hg après ajout de flocculant (chaux éteinte). Cependant, l'utilisation de chaux éteinte pour accélérer la décantation des particules en bassin, couplée à une reforestation, semble être une solution efficace pour limiter l'apparition de conditions anoxiques favorables à la méthylation du Hg.

Article IV : Les flux hydriques en Hg mesurés, tant à l'exutoire de la partie amont non-orpaillée qu'à l'aval de la partie contaminée du bassin versant de la Crique Combat, ont révélé une forte hausse des émissions de méthylmercure (MMHg) dissous et particulaire. Les flux spécifiques dissous et particulaire en MMHg (médianes = 4.2 et 12 ng s⁻¹ km²), respectivement sont 4 et 6 fois supérieurs à ceux issus de la partie « naturelle » en amont. Les flux en Hg total inorganique dissous et particulaire sont, quant à eux, faiblement amplifiés par le flat contaminé; les sols jouent donc un rôle de « puits » pour le Hg inorganique et de source pour le MMHg. Nos résultats démontrent que les sources endogènes de MMHg sont localisées dans les milieux aqueux où les conditions sont modérément réductrices : (i) dans les eaux stagnantes (0.615 ± 0.080 ng L⁻¹) et dans les eaux interstitielles (0.082 ± 0.098 ng L⁻¹) des sols remaniés du flat orpaillé. La présence de grandes concentrations de mercure, de matière organique, de fer (Fe^{II}) et de sulfures dissous suggère que la méthylation peut être attribuée aux bactéries (BSR et BFR).

Article V : Le suivi de la remise en exploitation (« repassage ») de l'ancienne mine située sur le bassin versant de la crique Combat a montré une forte hausse des émissions particulières de mercure et méthylmercure lors de la mise en place de l'activité par des facteurs respectifs 10 et 50 fois supérieurs à l'état initial. Six mois après l'arrêt des travaux, les émissions en mercure total dissous demeuraient

notables. D'importantes émissions en Hg particulaire ont également été mesurées lors d'événements pluvieux et sont liées à l'érosion superficielle des surfaces déboisées du site minier.

3. Synthèse

L'orpaillage artisanal ou industriel, récent ou ancien, utilisant ou non le Hg, perturbe fortement le cycle naturel du Hg. Cet impact est à la fois local, au niveau de l'implantation de l'activité minière, en aval de celle-ci par le biais d'émissions de Hg particulaire et dissous vers le réseau hydrographique, et plus global *via* les émissions atmosphériques.

Le mercure apporté par l'orpaillage directement sous forme élémentaire, ou *via* l'atmosphère (dépôts atmosphériques secs et humides) est stocké (sous forme de microbilles ou d'amalgames) ou rapidement intégré dans la matrice du sol (par complexation sur les groupes thiols de la matière organique, adsorption et co-précipitation avec les oxydes de fer amorphes et cristallins). Il interagit également avec la canopée au niveau de laquelle l'émission de Hg^0 a été précédemment démontrée. La capacité de rétention en Hg des sols tropicaux est donc très forte, même au sein des sols hydromorphes, où sous couvert forestier primaire, loin des activités d'orpaillage, les teneurs mesurées sont habituellement très faibles.

La mobilité du mercure anthropique est réduite en conditions d'érosion naturelle et d'hydromorphie. En effet, la comparaison des flux de mercure inorganique particulaire et dissous, entre la partie naturelle et celle anciennement orpaillée du bassin versant a mis en évidence une faible augmentation de ceux-ci. De plus, les concentrations en $(\text{HgT})_{\text{D}}$ et $(\text{HgT})_{\text{P}}$ mesurées à l'exutoire de la crique Combat (médiane = 1.75 ng L^{-1} et $0.88 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) sont du même ordre de grandeur que

celles mesurées dans de plus grands hydrosystèmes amazoniens (0.4 à 2.8 ng L^{-1} et de 0.01 à $0.51 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$). Cette relative stabilité est fortement perturbée par la remise en exploitation des sites. La phase initiale, de remaniement des sols par l'activité minière, est la plus émettrice, puisqu'en l'absence de bassin décantation, les flux de Hg sont augmentés de plusieurs ordres de grandeur. En outre, après implantation du premier baraque, les flux particuliers augmentent lors d'événements pluvieux de forte intensité, ce en raison de l'importante érosion des sols en l'absence de couvert forestier.

Bien que les sols jouent un rôle de « puits » de mercure inorganique, l'orpaillage perturbe, par le remaniement des sols, les conditions hydrologiques et géochimiques locales qui deviennent favorables à la (bio)méthylation du mercure. L'étude des sols du bas fond orpaillé ainsi que des bassins de décantation a permis d'identifier des zones de forte production de MMHg qui n'étaient pas suspectées. Les flux de méthylmercure dissous et particulaire provenant de la partie aval orpaillée du bassin versant de la crique Combat ont multiplié par 4 et 6 les émissions issues de la partie « naturelle ». Les eaux interstitielles et stagnantes des sols hydromorphes remaniés du bas-fond ainsi que les bassins de décantation sont des réacteurs géochimiques qui favorisent la biométhylation du mercure. Les fortes teneurs en mercure, sulfates, carbone organique et fer (Fe^{II}) dissous, la stagnation des eaux, ainsi que des conditions suboxiques et anoxiques favorisent l'activité bactériennes sulfato et ferri-réductrices et par conséquent la (bio)méthylation du Hg. L'apport de grandes quantités de Hg par l'orpaillage amplifie certainement un phénomène qui existe naturellement mais qui est limité par les faibles teneurs en Hg disponible à la méthylation dans ces environnements hydromorphes. De plus, la faible luminosité

sous l'épaisse canopée (pour les sols hydromorphes) et la forte charge particulaire des barranques limitent la photo-réduction du MMHg et favorise son accumulation.

La modification des pratiques d'orpaillage et la réhabilitation des sites miniers sont les seules solutions pour limiter ces émissions qui ne font qu'amplifier le processus d'accumulation du méthylmercure dans la chaîne alimentaire. L'utilisation de flocculant pour accélérer la décantation des particules et limiter la méthylation dans les bassins de décantation, couplée à une reforestation rapide des sites exploités, permettra de limiter la création de zones hydromorphes favorisant la méthylation et de réduire les émissions de Hg issu de l'érosion superficielle des sols déforestés.

4. Perspectives

Les études réalisées au cours de cette thèse ont permis de répondre à une partie des questions posées initialement. Cependant, certains points n'ont pu être abordés, soit faute de temps ou de moyens techniques adaptés, soit à cause des contraintes inhérentes au travail sur le terrain. Plusieurs interrogations restent sans réponse auxquelles viennent s'ajouter les nouvelles questions qui sont apparues lors de l'interprétation des présents résultats. Elles sont énumérées ci-dessous.

Si la méthylation du Hg a été identifiées dans plusieurs zones impactées par l'orpaillage, plusieurs questions demeurent quant aux mécanismes et à l'intensité de la production de celle-ci. Explicitement :

-y a-t-il augmentation de la production de MMHg dans les sols hydromorphes remaniés et contaminés au Hg par l'orpaillage, en comparaison aux mêmes sols en conditions naturelles ? En effet, l'absence de sols hydromorphes non orpaillés sur le site choisi et donc de données sur la méthylation dans ces sols en conditions

naturelles ne nous a pas permis de comparer, et donc de quantifier une éventuelle augmentation de la production de MMHg liée à l'orpaillage ancien (remaniement des sols et ajouts de Hg) sur la crique Combat. Il sera donc nécessaire à l'avenir d'obtenir des données similaires dans des sols hydromorphes non anthropisés (qui sont de plus en plus rares en Guyane française) ;

- quels sont les rendements nets de méthylation dans les sols hydromorphes et les bassins de décantation ?

- quel rôle joue la méthylation abiotique dans ces sols de bas fond et quelles sont les espèces chimiques qui pourraient y être impliquées ? à cet effet, l'utilisation d'ajouts d'isotopes stables du Hg serait une solution adaptée pour quantifier les rendements de méthylation, par ailleurs, la modélisation de la spéciation du mercure dans les eaux naturelles permettrait d'identifier les espèces chimiques impliquées dans les mécanismes de production de MMHg ;

- quelles sont les souches de bactéries impliquées dans la méthylation des sols du bas-fond ainsi que dans les barranques ? Dans un travail doctoral en cours , Jennifer Harris (Université Paris XII) étudie les interactions entre mercure, sol et composante microbienne, en particulier le rôle des BSR et BFR dans la solubilisation et la méthylation du mercure. Le séquençage de l'ADN des bactéries est en cours dans le cadre d'un projet génoscope. La réponse à cette question pourra donc être donnée dans les futures publications de Jennifer Harris.

Les échanges de mercure entre d'une part les sols ou les bassins de décantation et d'autre part l'atmosphère n'ont pu être abordés. A ce titre il serait nécessaire de mettre au point une chambre à flux adaptée aux ultra-traces et aux

conditions tropicales. L'acquisition de ces données est nécessaire à l'établissement d'un modèle qui permettrait de répondre aux questions suivantes :

- quels sont les flux en Hg^0 vers l'atmosphère issus de bas-fonds orpaillés en comparaison à ceux émis par des sols non contaminés ?

- quelle est la part de Hg anthropique (issu du bas-fond) dans les dépôts de Hg atmosphériques sur la partie amont non orpaillé du bassin versant de la Crique Combat ?

- quelle est l'augmentation de ces flux suite à la déforestation et à l'implantation de la mine ?

- quelle est l'incidence des sites d'orpaillage, anciens ou récents, utilisant ou non le Hg^0 , sur les émissions de Hg atmosphérique vers l'environnement proche et sur les émissions globales ?

L'acquisition de données atmosphériques est très contraignante en forêt, il faudrait donc développer ou adapter du matériel portable, étanche et autonome au niveau alimentation, ainsi que des chambres à flux qui limitent les contraintes liées à l'humidité ambiante forte. L'acquisition de données de flux en Hg et de données de physique de l'atmosphère locale (flux d'air sur le site, dynamique d'échanges énergétiques *via* la canopée, les sols) ainsi que le couplage de ces données à des modèles de circulation, tel que le GCM (Global Circulation Model), permettrait certainement de quantifier des émissions à l'échelle de l'Amazonie voire du globe.

Annexes

Annexe 1: Propriétés chimiques du mercure

Général :

Nom	Mercure
Symbole	Hg
Numéro	80
Série chimique	Métaux de transition
Groupe	12
Période	6
Bloc	d
Masse volumique	13 579,04 kg.m ³
Couleur	Argenté blanc

Propriétés atomiques

Masse atomique	200,59 u
Rayon atomique	150 (171) pm
Rayon de covalence	149 pm
Rayon de van der Waals	155 pm
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 32, 18, 2
États d'oxydation	2, 1
Oxyde	Base faible
Structure cristalline	Hexagonale

Propriétés physiques

État ordinaire	Liquide
Température de fusion	234,32 °K
Température de vaporisation	629,88 °K
Énergie de fusion	2,295 kJ.mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	59,229 kJ.mol ⁻¹
Volume molaire	14,09×10 ⁻⁶ m ³ .mol ⁻¹
Pression de la vapeur	0,0002 Pa à 234 K

Divers

Chaleur massique	138,8 J.(kg•K) ⁻¹
Conductivité électrique	1,04×10 ⁶ S.m ⁻¹
Conductivité thermique	8,34 W.(m•K) ⁻¹
1er potentiel d'ionisation	1 007,1 kJ.mol ⁻¹
2e potentiel d'ionisation	1 810 kJ.mol ⁻¹
3e potentiel d'ionisation	3 300 kJ.mol ⁻¹

Annexe 2: Constantes d'équilibre et de solubilité

Stability constants for the formation of complexes and solids from metal and ligands.

1. Hg complexation constants

Reaction (T°= 25°C, I = 0)	Log K	Reference
$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{HS}^- = \text{Hg}(\text{SH})_2$	40.4	(Benoit et al. 1999)
$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- + \text{HS}^- = \text{HgS}^0 + \text{H}_2\text{O}$	43.8	(Benoit et al. 1999)
$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- + 2\text{HS}^- = \text{HgS}(\text{SH})^- + \text{H}_2\text{O}$	48.6	(Benoit et al. 1999)
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{HS}^- = \text{HgS}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	53.6	(Benoit et al. 1999)
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{HS}^- + 4\text{S}^0 = \text{HgS}_5\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	77.9	(Jay et al. 2000)
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{HS}^- + 8\text{S}^0 = \text{Hg}(\text{S}_5)_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	77.9	(Jay et al. 2000)
$\text{Hg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Hg SO}_4$	2.5	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Hg} (\text{SO}_4)_2^{2-}$	3.6	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + \text{NH}_3^+ = \text{Hg} (\text{NH}_3)^-$	8.8	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + \text{NH}_3^+ = \text{Hg} (\text{NH}_3)^-$	17.4	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + \text{NH}_3^+ = \text{Hg} (\text{NH}_3)^-$	18.4	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + \text{NH}_3^+ = \text{Hg} (\text{NH}_3)^-$	19.1	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{HgCl}^+$	7.2	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{HgCl}_2^0$	14	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{HgCl}_3^-$	15.1	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{HgCl}_4^{2-}$	15.4	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- = \text{HgClOH}$	18.1	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{HgS}^0$	7.9	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{S}^{2-} = \text{HgS}_2^{2-}$	14.3	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- + \text{S}^{2-} = \text{HgSOH}$	18.5	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{HgS (s)}$	52.7	(Morel et al. 1993)

$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{HgS (s)}$	53.3	(Morel et al. 1993)
$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- = \text{HgOH}^+$	10.6	(Stumm et al. 1996)
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Hg(OH)}_2$	21.8	(Stumm et al. 1996)
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Hg(OH)}_3^-$	20.9	(Stumm et al. 1996)
$\text{Hg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{HgCO}_3$	12.1	MINEQL
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Hg(CO}_3)_2^{2-}$	15.6	MINEQL
$\text{Hg}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{HgHCO}_3^+$	16.3	MINEQL
Citric acid $\text{Hg}^{2+} + \text{Cit} = \text{HgCit}$	6.79	(Gasper et al. 2007)
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Br}^- \text{ (Bromide)} = \text{HgBr}_2^0$	14.1	(Gasper et al. 2007)
$\text{Hg}^{2+} + \text{Thio}^{2-} \text{ (Thioglycolic)} = \text{HgThio}^0 \text{ acid}$	11.2	(Gasper et al. 2007)
$\text{Hg} + \text{DOM (F1 HPoA)} = \text{HgDOM}$	11.2	(Gasper et al. 2007)
$\text{Hg}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} = \text{HgEDTA}^{2-}$	10.8	(Gasper et al. 2007)
$\text{Hg}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ = \text{HgHEDTA}^-$	27.0	(Stumm et al. 1996)
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{Hg(SH)}_2^0$	37.7	(Benoit et al. 1999)
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{HgS}_2\text{H}^- + \text{H}^+$	31.5	(Benoit et al. 1999)
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{HgS}_2^{2-} + 2\text{H}^+$	23.2	(Benoit et al. 1999)
$\text{Hg}^{2+} + \text{HS}^- = \text{HgSH}^+$	30.2	(Benoit et al. 1999)
$\text{Hg}^{2+} + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HOHgSH}^0 + \text{H}^+$	26.7	(Benoit et al. 1999)
$\text{Hg}^{2+} + \text{RS}^- = \text{HgRS}^-$	31.1-32.2*	(Skylberg et al. 2000)
$\text{Hg}^{2+} + \text{RS}^- = \text{HgRS}^-$	22.4-23.8*	(Benoit et al. 2001)
$\text{Hg}^{2+} + \text{RS}^- = \text{HgRS}^-$	28.5*	(Haitzer et al. 2002)
$\text{Hg}^{2+} + \text{RS}^- = \text{HgRS}^-$	25.8-27.2*	(Drexel et al. 2002)
$\text{RSH} = \text{RS}^- + \text{H}^+$	-10	(Benoit et al. 1999)
$\text{Hg}^{2+} + \text{Humic Acids}$	3.6	(Tipping 2007)
$\text{Hg}^{2+} + \text{Fulvic Acids}$	3.1	(Tipping 2007)

2. MeHg complexation constants

Reaction (T°= 25°C, I = 0)	Log K	Reference
MeHg + Humic Acids	0.3	(Tipping 2007)
MeHg + Fulvic Acids	0.3	(Tipping 2007)
$\text{MMHg}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{MMHgSO}_4^-$	0.9	(Rabenstein et al. 1976)
$\text{MMHg}^+ + \text{Cl}^- = \text{MMHgCl}$	5.5	(Schwarzenbach et al. 1965)
$\text{MMHg}^+ + \text{Br}^- = \text{MMHgBr}$	6.6	(Schwarzenbach et al. 1965)
$\text{MMHg}^+ + \text{I}^- = \text{MMHgI}$	8.6	(Schwarzenbach et al. 1965)
$\text{MMHg}^+ + \text{OH}^- = \text{MMHgOH}$	9.5	(NIST 2003)
$2\text{MMHg}^+ + \text{OH}^- = \text{MMHg}_2\text{OH}^+$	11.9	(NIST 2003)
$\text{MMHg}^+ + \text{OH}^- + \text{HS}^- = \text{MMHgS}^- + \text{H}_2\text{O}$	21.0	(NIST 2003)
$2\text{MMHg}^+ + \text{OH}^- + \text{HS}^- = \text{MMHg}_2\text{S}$	37.5	(NIST 2003)
$3\text{MMHg}^+ + \text{OH}^- + \text{HS}^- = \text{MMHg}_3\text{S}$	37.5	(NIST 2003)
$\text{MeHg}^+ + \text{Cl}^- = \text{MeHgCl}$	5.25	(Stumm et al. 1996)
$\text{MeHg}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{MeHgCO}_3^-$	6.1	(Stumm et al. 1996)
$\text{MeHg}^+ + \text{S}^{2-} = \text{MeHgS}^-$	21.02	(Stumm et al. 1996)
$\text{MeHg}^+ + \text{RSH} = \text{MeHgSR} + \text{H}^+$	16.0-16.7	(Karlsson et al. 2003)
$\text{MeHg}^+ + \text{RSH} = \text{MeHgSR} + \text{H}^+$	16.7-17.1	(Qian et al. 2002)
$\text{MeHg}^+ + \text{RSH} = \text{MeHgSR} + \text{H}^+$	14.5-15.0**	(Amirbahman et al. 2002)

* The complexation constants for Hg and MeHg to DOM (HgRS- and MeHgSR) are expressed in terms of the reduced thiol concentration on the organic matter

** Reported constants for the reaction of MeHg with reduced sulfur groups with an acidity constant of 10⁻¹⁰.

References

Amirbahman, A., A. L. Reid, T. A. Haines, J. S. Kahl and C. Arnold (2002). "Association of methylmercury with dissolved humic acids." Environ. Sci. Technol. **36**: 690–695.

- Benoit, J., C. Gilmour, R. Mason and A. Heyes (1999). "Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters." Environ. Sci. Technol. **33**: 951-957.
- Benoit, J. M., R. P. Mason and C. C. Gilmour (1999). "Estimation of mercury-sulfide speciation in sediment pore waters using octanol-water partitioning and implications for availability to methylating bacteria." Environmental Toxicology and Chemistry **18**(10): 2138–2141.
- Benoit, J. M., R. P. Mason, C. C. Gilmour and G. R. Aiken (2001). "Constants for mercury binding by dissolved organic matter isolates from the Florida Everglades." Geochimica et Cosmochimica Acta **65**(24): 4445-4451.
- Drexel, R. T., M. Haitzer, J. N. Ryan, G. R. Aiken and K. L. Nagy (2002). "Mercury (II) sorption to two Florida Everglades peats: evidence for strong and weak binding and competition by dissolved organic matter released from the peat." Environ. Sci. Technol. **36**: 4058–4064.
- Gasper, J. D., G. R. Aiken and J. N. Ryan (2007). "A critical review of three methods used for the measurement of mercury (Hg²⁺)-dissolved organic matter stability constants." Applied Geochemistry **22**(8): 1583-1597.
- Haitzer, M., G. R. Aiken and J. N. Ryan (2002). "Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: the role of the mercury-to-DOM concentration ratio." Environ. Sci. Technol. **36**: 3564–3570.
- Jay, J. A., F. M. M. Morel and H. F. Hemond (2000). "Mercury speciation in the presence of polysulfides." Environmental science and technology.
- Karlsson, T. and U. Skjellberg (2003). "Bonding of ppb levels of methyl mercury to reduced sulfur groups in soil organic matter." Environ. Sci. Technol. **37**: 4912–4918.
- Morel, F. M. M. and J. G. Hering (1993). Principles and Applications of Aquatic Chemistry. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- NIST (2003). National Institute of Standard and Technology, Critical stability constants of metal complexes database. NIST standard reference database. 46, US. Dept. Commerce, National Institute of standard and Technology.
- Qian, J., U. Skjellberg, W. Frech, W. F. Bleam, P. R. Bloom and P. E. Petit (2002). "Bonding of methyl mercury to reduced sulfur groups in soil and stream organic matter as determined by x-ray absorption spectroscopy and binding affinity studies." Geochimica et Cosmochimica Acta **66**(22): 3873-3885.
- Rabenstein, D. L., M. C. Tourangeau and C. A. Evans (1976). "Proton magnetic resonance and raman spectroscopic studies of methylmercury(II) complexes of inorganic anions." Can. J. Chem **54**: 2571-2525.
- Schwarzenbach, G. and M. Schellenberg (1965). "Die komplexchemie des methylquecksilber-kations." Helv. Chem. Acta **48**: 28-46.
- Skjellberg, U., K. Xia, P. R. Bloom, E. A. Nater and W. F. Bleam (2000). "Binding of mercury(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects." Journal of environmental quality. **29**: 855-865.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1996). Aquatic Chemistry (Third Edition).
- Tipping, E. (2007). "Modelling the interactions of Hg(II) and methylmercury with humic substances using WHAM/Model VI." Applied Geochemistry
- Metal interactions with natural organic matter and Watershed-scale geochemistry - 15th Annual V.M. Goldschmidt Conference, Selected papers of the 15th Annual V.M. Goldschmidt Conference held in Moscow, Idaho (USA), in May 2005. **22**(8): 1624-1635.

Annexe 3: Alternatives à l'amalgamation

L'extraction de l'or sans amalgamation s'effectue par des techniques gravimétriques. Le concentré est placé dans un JIG qui permet la séparation par succion des fractions lourdes (dont l'or) et légères (sables et minéraux). En sortie du JIG les paillettes fines aspirées sont re-triées sur une table à secousse.

Les techniques de récupération du Hg ont été améliorées grâce à la distillation ; les vapeurs de Hg sont condensées et récupérées après son évaporation lors de son passage dans un simple serpentin refroidi. Ainsi le traitement du tout-

venant d'un site anciennement orpaillé permet la récupération d'une partie du Hg anthropique, la majorité des sites ayant été exploités lors du premier cycle de l'orpaillage, la part du Hg naturel part en suspension avec les particules fines.



Photo 1. Table à secousse



Photo 2. Distillation du Hg

La purification de l'or (séparation or-sable) est ensuite effectuée au four à induction (1400°C) par fusion (ajout de Borax) et cristallisation fractionnée. La pureté de l'or guyanais une fois traité est de 96 % (les impuretés étant du Pb, de l'Ag, et du Cu).



Photos 3. Fonte d'un lingot d'or après ajout de borax

Annexe 4: Figures complémentaires article III

Traceurs complémentaires du ruissellement de surface (overland flow) et de la nappe profonde (groundwater) : Al et K (complémentaire à la Fig. 3).

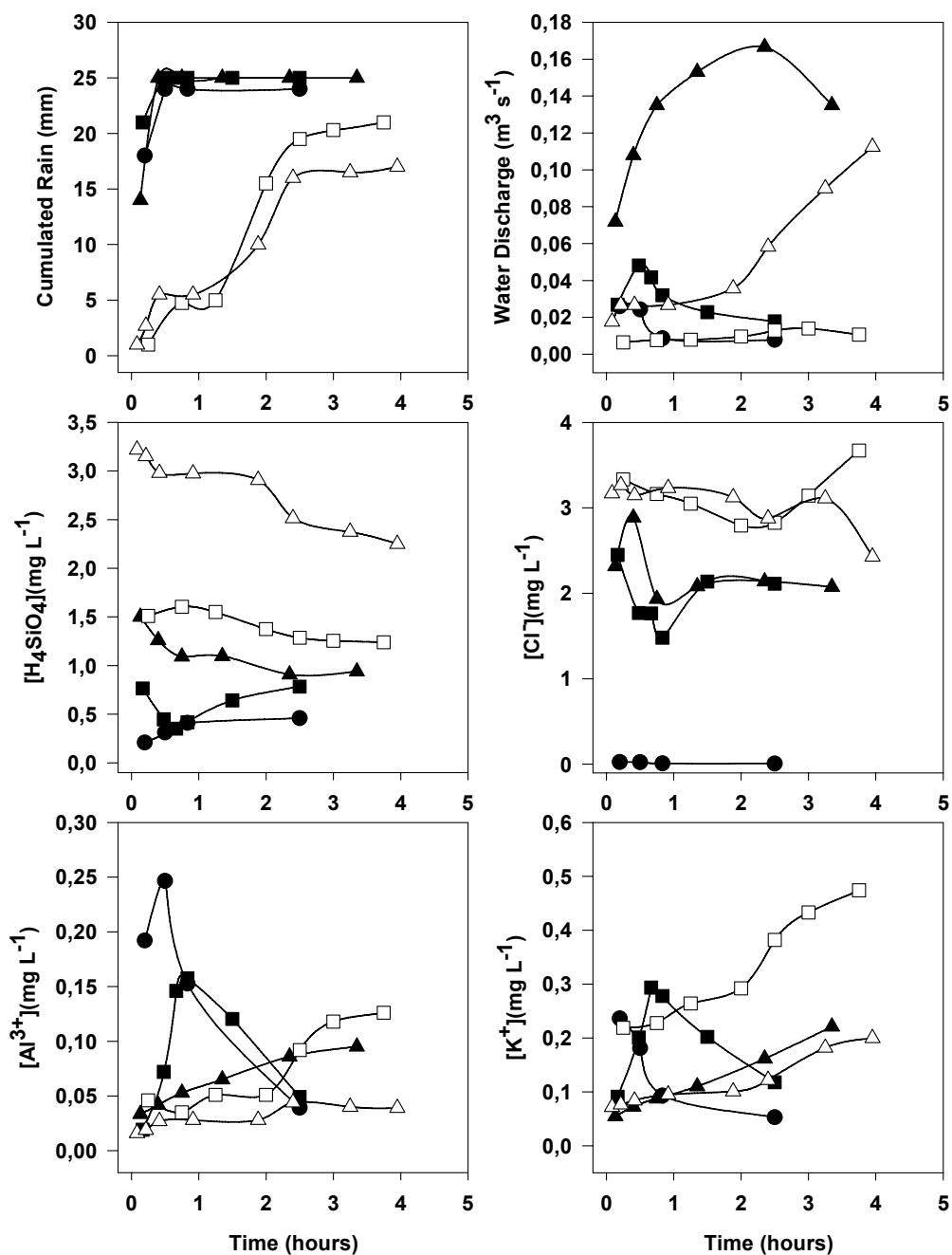
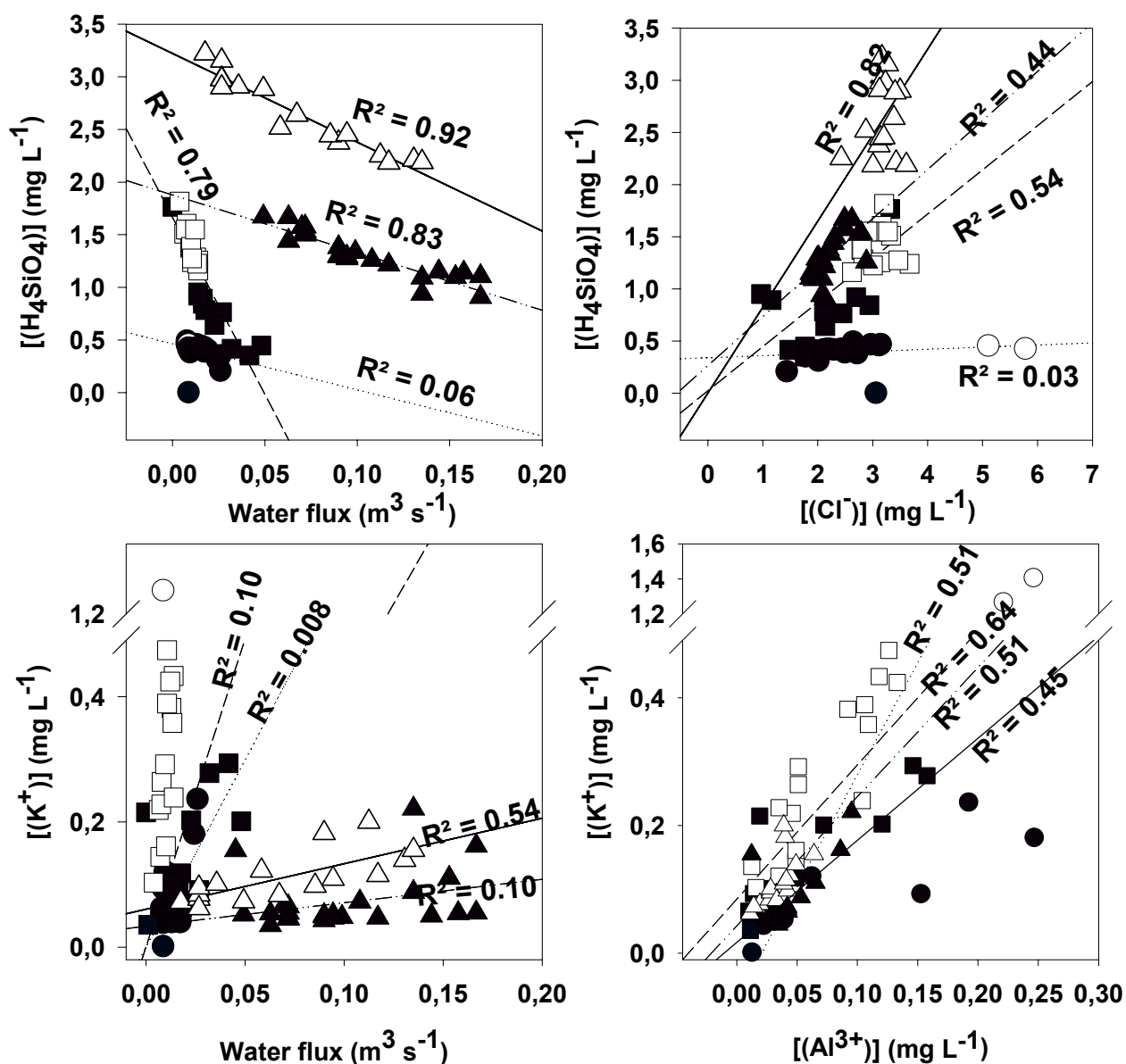


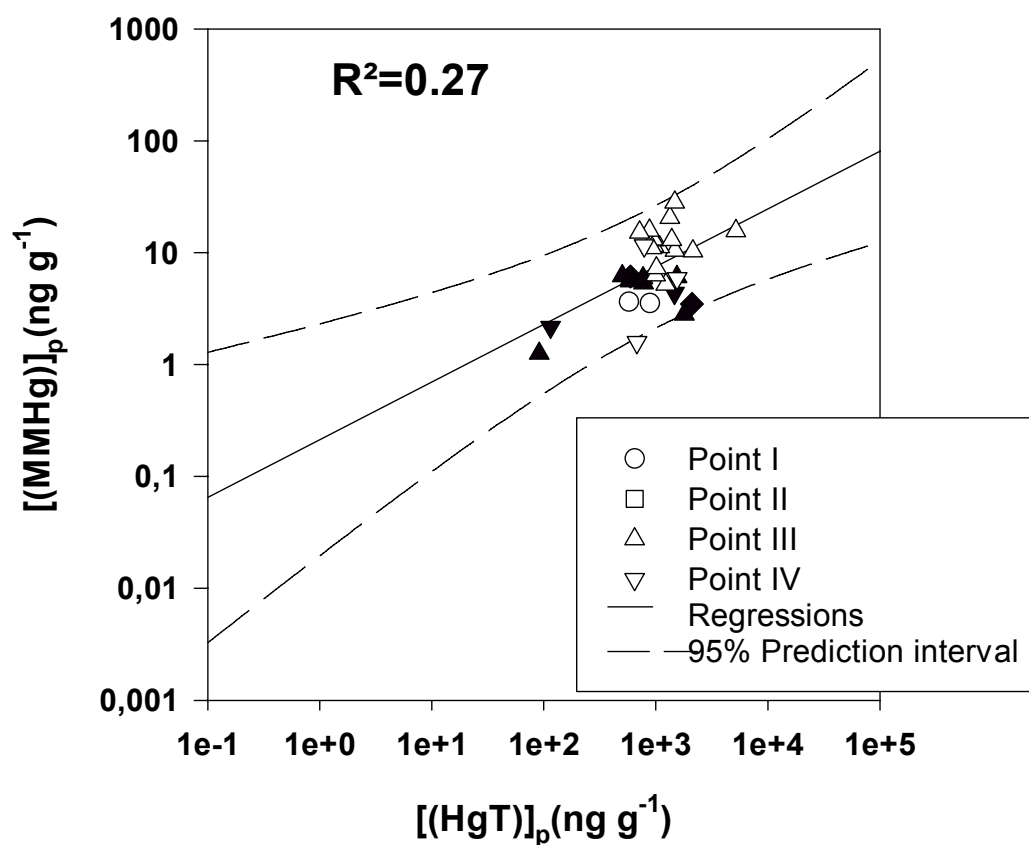
Figure complémentaire à la figure 4.



Al et K ont un comportement covariant inverse à celui de Cl^- et H_4SiO_4 ; ils sont émis principalement lors du ruissellement de surface et croissent avec le débit de la rivière. A l'inverse, Cl^- et H_4SiO_4 sont concentré dans la nappe et leurs concentrations respectives diminuent par dilution lors des averses.

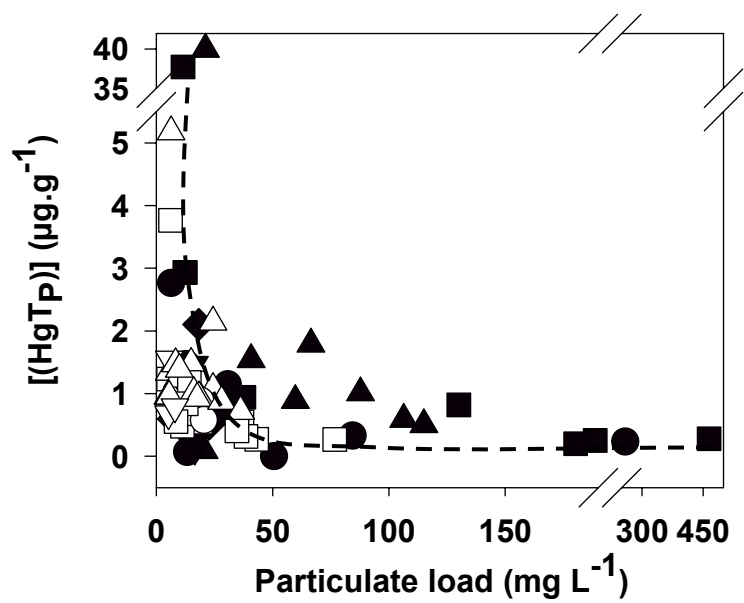
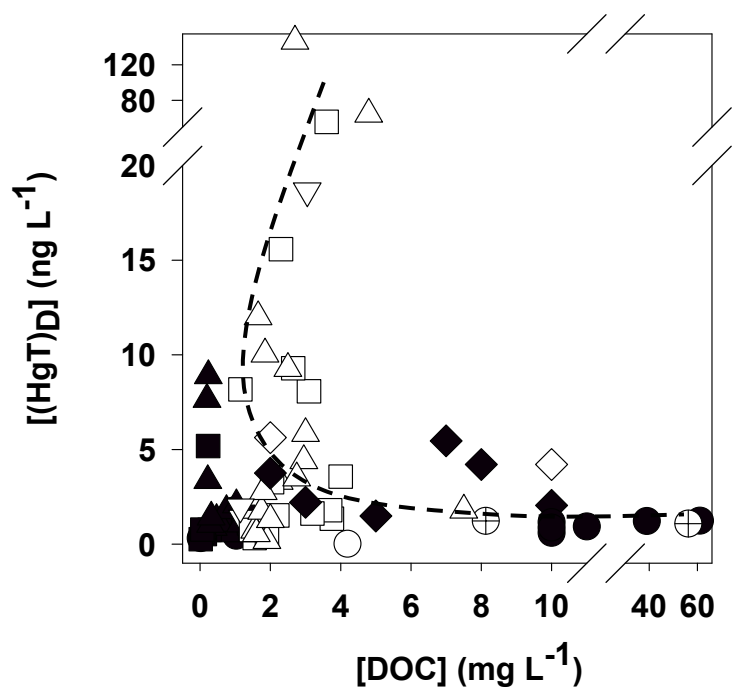
Comparison à Benoit et al 2003

This data appears to cluster in two sets, with Hg concentrations exceeding 500 ng g⁻¹ having increased impact on CH₃Hg production (Benoit et al. 2003).

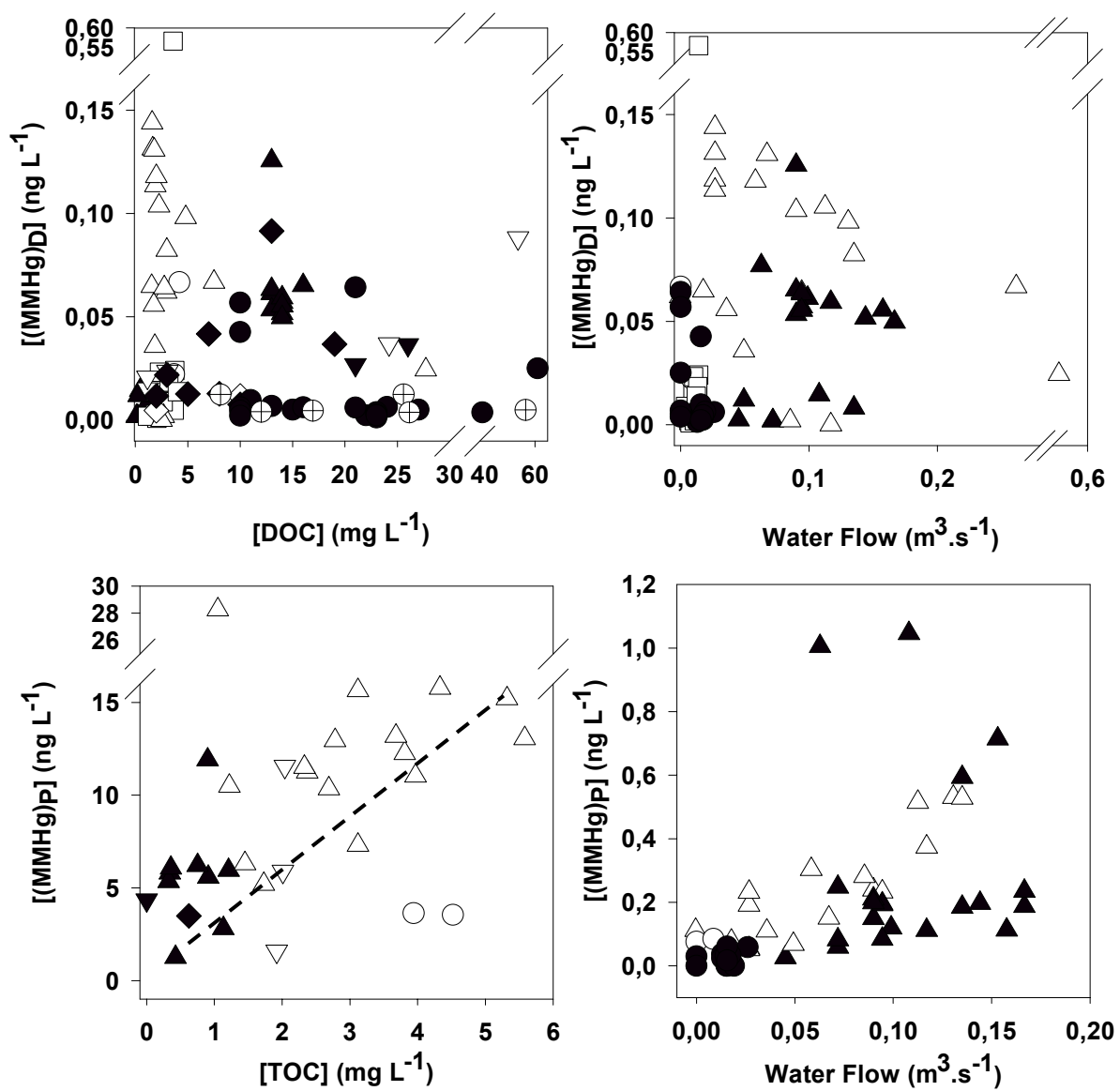


Benoit, J. M., C. C. Gilour, A. Heyes, R. P. Mason and C. L. Miller (2003). Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems. Biochemistry of environmentally important trace elements. Y. Cai and O. C. Braids. Washington DC, American Chemical Society. **ACS symposium series 835**: 262-297.

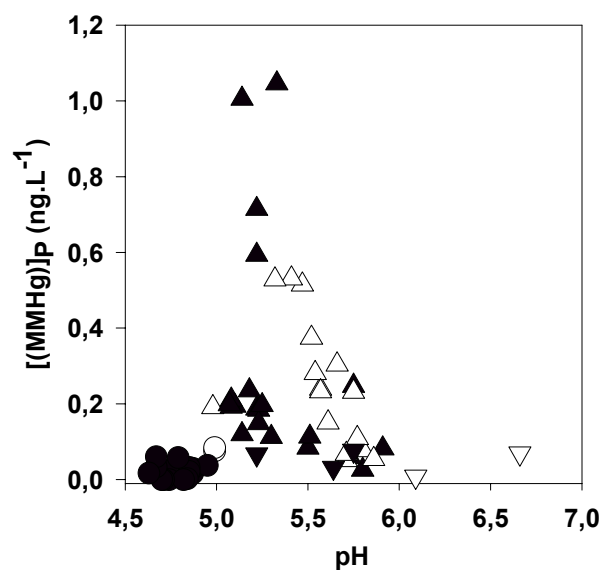
Origines et sources de HgT



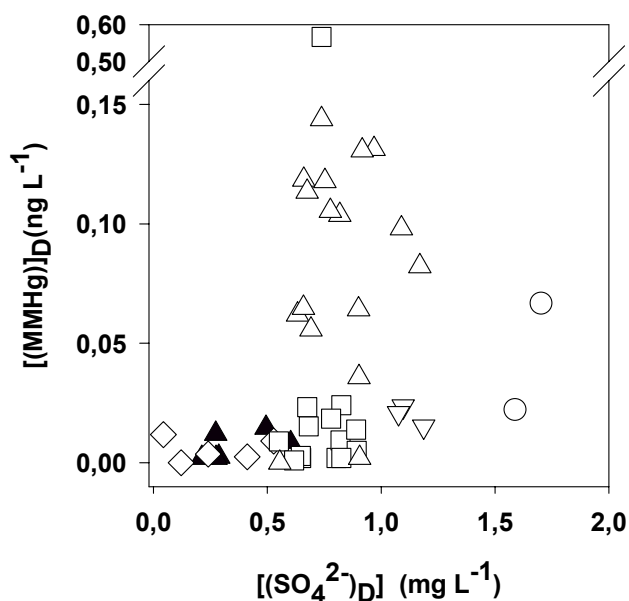
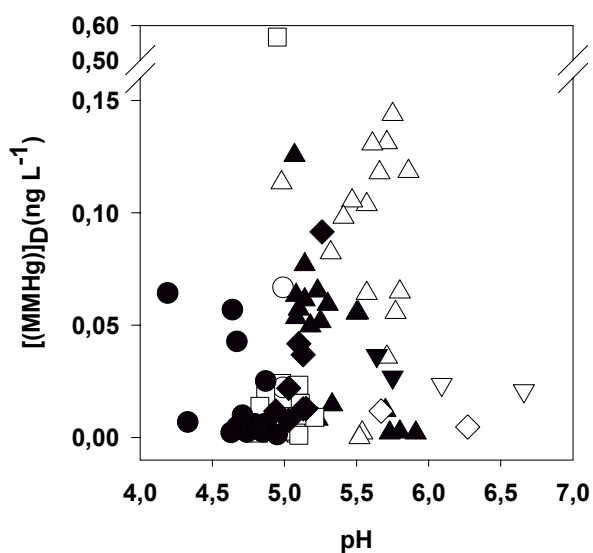
Origines et sources de MMHg



Paramètres affectant la méthylation



Optimum des concentrations de MMHg au point III (triangles) dans des gammes de pH plus élevés (entre 5 et 6) qu'aux points I et II



Optimum des concentrations de MMHg au point III (triangles) dissous pour des concentrations avoisinant les 1 mg.L^{-1} de sulfates

**Annexe 5: Mercury distribution in tropical soil profiles related to origin of
mercury and soil processes**

Mercury distribution in tropical soil profiles related to origin of mercury and soil processes

Catherine GRIMALDI ^{a*}, Stephane GUEDRON ^b and Michel GRIMALDI ^c

^a INRA, Agrocampus Rennes, UMR1069 Sol Agronomie Spatialisation, 65 rue de Saint Brieuc, CS 84215, 35042 Rennes, France

^b Environmental Geochemistry Group LGIT, Observatory of Earth and Planetary Sciences (OSUG), University of Grenoble-I/CNRS – BP53, 38041 Grenoble, France

^c UMR137, IRD-UPMC-UP12, Biodiversité et fonctionnement du sol, IRD, 32, avenue Henri Varagnat, 93143 Bondy, France

* Corresponding author : Catherine GRIMALDI, INRA, Agrocampus Rennes, UMR1069 Sol Agronomie Spatialisation, 65 rue de Saint Brieuc, CS 84215, 35042 Rennes, France

Tel : 33 - 223485228

Fax : 33 - 223485228

catherine.grimaldi@rennes.inra.fr,

ABSTRACT

The aim of the study is to improve our understanding of the spatial, vertical and lateral, variations in the mercury content [Hg] of tropical soils. In addition to the distance to anthropogenic sources of Hg, the most frequently evoked determining factor is the abundance of Hg-bearing phases. Soil processes (weathering, mass or water transfer) determine the abundance of carrier phases. We assume that soil processes also have a direct impact on the distribution of Hg and that the impact is different according to the lithogenic or atmospheric origin of this element. We compared two types of soil (oxisol and ultisol) separated by a few

tens of metres in the French Guiana forest, which exhibit very different Hg contents. We show that vertical profiles of [Hg] are strongly related to the variations of [Hg_{atmospheric}], whereas [Hg_{lithogenic}] varies little. The penetration of Hg_{atmospheric} from the surface deposits is favoured up to 3 m depth in the oxisol and limited to the upper horizons of the ultisol because of contrasted hydraulic conductivity between the two soils. Hg is primarily of lithogenic origin in the alteritic horizons of the ultisol. The relative accumulation of Hg_{lithogenic} during the progressive weathering of parental material is limited near the soil surface by the disequilibrium of secondary minerals. Re-mobilization of Hg_{atmospheric} or Hg_{lithogenic} stored in the soil is a function of the chemical or particulate erosion of Hg-bearing phases, particularly active in the upper horizons of the ultisol, where lateral flow occurs during rain events. The correlations observed between the iron or clay contents and [Hg] can be caused by the affinity of Hg for these carrier phases, but may also reflect the weathering and the transfer processes which affect together the fate of Hg and the mineralogic and chemical composition of the soil.

Key-words: Oxisol, Ultisol, Soil Hg burdens, Hg atmospheric, Hg lithogenic, French Guiana

1. INTRODUCTION

The soil is an essential compartment in the biogeochemical cycle of mercury (Hg), where it can act alternatively as a sink or a source (Stein et al., 1996). Mercury in the soil has two natural origins. The lithogenic fraction (Hg_{lithogenic}) accumulates in the soil due to the release of the more mobile elements during the weathering of source rocks. The other fraction, denoted Hg_{atmospheric}, results from degassing of the Earth's crust via the oceans and volcanoes, and is deposited on the ground surface of the soil (Mason et al., 1994). During the last few centuries, anthropogenic inputs, mainly related to mining and industrial activities, have

increased the diffuse input of $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$ (Mason et al., 1994; Artaxo et al., 2000). $\text{Hg}_{\text{lithogenic}}$ or $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$ stored in the soil is primarily present in a divalent form (Hg(II)) (Schuster, 1991). This can be mobilized, for only a small proportion, by the transformation of Hg(II) to elemental Hg (Hg^0), which volatilizes. On the other hand, the erosion of soils can entrain massive quantities of Hg(II) associated with particles, which are transported towards bottomlands and rivers, where biogeochemical conditions favour its methylation leading to contamination of the food chain (Morel et al., 1998; Ullrich et al., 2001; Boudou, 2002).

The Amazonian soils are often highly concentrated in Hg, including areas far from anthropic sources (Roulet et al., 1998; Lechler et al., 2000; Fadini and Jardim, 2001), and their erosion due to deforestation or other land uses thus represents a major health or environmental hazard (Roulet et al., 1999; Bastos et al., 2006). However, Hg content is highly variable between soils in close proximity, even though developing on the same source rock and receiving the same atmospheric input. The type of soil seems to be a determining factor (Roulet et al., 1998; do Valle et al., 2005).

The Hg concentration in soils is often explained by the abundance of components that exhibit a strong affinity for Hg(II) . Three types of approach attempt to show the role of these components. The first approach is based on selective extractions (Wallschlager et al., 1996; Bloom et al., 2003; Beldowski and Pempkowiak, 2007) and the second on ex situ adsorption experiments (Jean and Bancroft, 1986; Barrow and Cox, 1992; Hintelmann et al., 1995; Yin et al., 1996; Bonnissel-Gissinger et al., 1999; Sarkar et al., 2000; Miretzky et al., 2005). The third approach involves looking for correlations between various compositional variables of soils and their Hg content. In central Amazonian soils, (Roulet and Lucotte, 1995) thus show a link between the abundance of Al-substituted Fe oxy-hydroxides and [Hg]. This link is supported by good correlations between total Fe and Al contents and Hg content obtained by (Fadini and Jardim, 2001). Hg appears to be associated with organic matter in certain tropical

soils (do Valle et al., 2005; Palmieri et al., 2006) as in temperate regions (Hissler and Probst, 2006), but not in other studied soils (Roulet and Lucotte, 1995; Roulet et al., 1998; Fadini and Jardim, 2001). Although clay minerals are considered to have a minor effect on Hg in tropical soils, which are predominantly composed of kaolinite with low exchange capacity, these phases can nevertheless become more active when associated with humic acids (Arias et al., 2004). A correlation between [Hg] and the abundance of the clay fraction could be explained by a large exchange surface-area or the preferential presence of a Hg-bearing phase in this fraction.

However, these relations show a great diversity according to different soils. This may be explained by the variable mixture of different Hg-bearing phases coexisting in the soil, or by their non-limiting nature. After a review of various studies on Hg in the Amazonian soils, (Wasserman et al., 2003) stress that “efforts should be directed to a better description (physical and chemical) and reliable classification of the studied soils” and speculate about the existence of controls other than geochemical to explain Hg retention in tropical soils.

We follow up the suggestion of these authors by addressing another topic unrelated to the nature and abundance of the carrier phases. We compare two types of soil (oxisol and ultisol) from a study site in the French Guiana forest. These soil types display very different Hg contents despite being derived from the same parental material, being located only a few tens of metres apart and receiving the same atmospheric Hg inputs. We show that soil processes (i.e. weathering, mass and water transfer) which determine the soil composition also have a more direct impact on the distribution of Hg in the soil. These soil processes have a different effect according to whether the Hg has a lithogenic or atmospheric origin.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Study site

The study was carried out in an area known as basin B, one of the ten catchments belonging to the ECEREX project area (French Guiana, South America, 53.3°W, 5.2°N). These catchments have been the subject of multi-disciplinary research over many years (Sarrailh, 1990), including pedological studies (Boulet, 1978; Fritsch, 1984) as well as hydrological and hydrogeochemical monitoring (Humbel, 1978; Roche, 1982; Guehl, 1984; Fritsch, 1990; Molicova et al., 1997; Grimaldi et al., 2004). Basin B is covered by primary forest, while the climate is tropical humid with an annual average rainfall of 3300 mm. The monthly average temperature varies little under forest, between 25°C and 27°C.

The ECEREX area is located on the “Paramaca formation”, a volcanogenic succession dated as Lower Proterozoic (Milési et al., 1995). The dominant lithology is represented by very fine-grained mica schists rich in muscovite and quartz. The weathering mantle formed from this geological formation is very thick, approximately 20 m.

Two major soil types coexist on basin B, termed oxisols and ultisols according to the American classification, but known as ferralsols and acrisols according to the World Reference Base for Soil Resources (Deckers et al., 1998). In French Guiana, the soil distribution is commonly observed to be a function of the relief, with oxisols localized in upslope domains and ultisols on the midslope and downslope parts of the catchment (Boulet, 1978). According to (Boulet et al., 1979), this distribution is the result of the transformation of an initial cover of oxisols by the intensification of erosion starting on the downslope part of the catchment, due to new climatic or tectonic conditions. This intensification of erosion accounts for the closer proximity of the soil surface to the red alterite (i.e. weathered schist horizon, d on Fig. 1) midslope or the underlying dark red alterite (e on Fig. 1) farther downslope. Towards the downslope part of the catchment, the alterite becomes “weak red”

under the effect of hydromorphic conditions. Whereas the upslope oxisol, microaggregated over a thickness of 1 to 2 m, allows the vertical drainage of water, the less developed structure of the clayey horizon (g) and the red alterite (d) favours the formation of a perched water table during heavy rains, which increases the lateral component of drainage (Guehl, 1984; Molicova et al., 1997). (Grimaldi et al., 2004) showed that this lateral flowpath leads to the formation of a coarse-grained yellowish-brown macroporous horizon (f), by dissolution of clays and export of the reduction products towards the drainage network.

In all these soils, the residual primary minerals are quartz and muscovite. Muscovite is only present in the red alterite, being especially abundant in the dark red alterite (Tandy et al., 1990). Its presence reflects the lower degree of weathering of these horizons. In the fine soil fraction (grain size less than 2 mm), the secondary minerals are gibbsite, kaolinite and the iron oxyhydroxides. Gibbsite is chiefly present in the oxisols. Kaolinite is abundant everywhere, occurring as large well-crystallized particles that are interstratified with muscovite crystals in the alteritic horizons of the ultisols (Grimaldi et al., 1994). The particles are smaller and less well crystallized in the oxisols and the upper horizons of the ultisols. The iron oxyhydroxides consist primarily of goethite in two forms: i) as particles disseminated in the background matrix of the upper horizons of the ultisols and in the oxisols, and ii) as polycrystalline aggregates intercalated with kaolinite layers in the alteritic horizons of the ultisols (Tandy et al., 1990). Hematite is present in the alteritic horizons of the ultisols, thus giving a red colour. The coarse constituents (> 2 mm) are made up of nodules containing hematite, kaolinite and gibbsite in the oxisols, and hematite, goethite and kaolinite in the ultisols.

All the soils are acid with pH around 5. The cation exchange capacity varies between 5 and 10 cmol kg⁻¹ at 0-0.05 m and decreases rapidly with depth. The base saturation is less than 10% (Boulet in (Sarrahil, 1990)).

2.2 Characterization of the soil

Four soil profiles (B6, B4, B2 and B0) were studied from upslope to downslope on a side of basin B, corresponding to the sequence of soils previously described. The main horizons were identified from morphological observations and granulometric measurements (Fig. 1). B6 is identified as an oxisol, while B4, B2, B0 are ultisols. B2 and B0 show hydromorphic features.

To supplement our knowledge of the hydric functioning of these soils, which has been previously studied on the same site (Boulet et al., 1979; Fritsch, 1990; Molicova et al., 1997), we report here some measurements of hydraulic conductivity. The soil hydraulic conductivity $K(h)$ was measured under conditions close to water saturation with a tension disk infiltrometer (Clothier, 2001) making it possible to check the matrix water potential. The infiltrometer was equipped with a 26-cm diameter disc covered at its base with a nylon membrane saturated with water, the hydraulic contact with the soil being ensured by a layer of fine sand approximately 1 mm thick. The procedure suggested by (Ankeny et al., 1991) was followed for the calculation of hydraulic conductivity, based on measurements of steady water flows at successively imposed potentials of - 3, - 2 and - 1 hPa. Measurements were carried out in the toposequence near profiles B6 and B4, from the surface down to approximately 80 cm depth, by digging progressively two pits at each point.

Soil profiles were sampled systematically every 10 to 20 cm, down to 3 m depth using an auger. Granulometric proportions were determined using a standard gravimetric and sieving procedure. Before chemical analysis, samples of the fine fraction (below 2 mm) were crushed to a grain size smaller than 200 μm . Duplicate analyses were performed to check the overall quality of both mineralization and measurements. Total Hg concentrations were determined by atomic absorption spectrophotometry after dry mineralization and gold amalgamation with an automatic mercury analyzer (Altec, Model AMA 254) with a relative

precision of $\pm 10\%$ (Roos-Barracough et al., 2002). Concentrations for total Hg obtained for repeated analyses of certified reference materials were within the range of concentration given for the standard BCR 320: $1.013 \pm 0.13 \mu\text{g kg}^{-1}$. The error on measurements is usually around 5% and always less than 10%. Detection limits (defined as three times the standard deviation (SD) of the blank) are $0.005 \mu\text{g g}^{-1}$. Total Fe concentrations were determined by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) on an aliquot of the crushed sample used for the Hg content determination. Precision of these analyses is always better than 10%. Dithionite extractions were performed (4h at 60°C) following the Koska and Luther III procedure (Koska and Luther III, 1994). For two profiles, B6 oxisol and B4 ultisol, trace element concentrations were determined by ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) after acid digestion (HNO_3 , HF) in Teflon Savillex[®] vessels (Marini et al., 2005). Values obtained for repeated analyses of international rock standards BHVO-1 and BIR-1 are compared to the values reported by Eggins (Eggins et al., 1997); the agreement between the two sets of data is excellent, with a relative deviation always less than 10%.

2.3 Calculation of Hg lithogenic and Hg atmospheric

For the oxisol B6 and the ultisol B4, the concentrations of $\text{Hg}_{\text{lithogenic}}$ and $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$ were estimated by normalizing [Hg] to the concentrations of conservative elements (Guedron et al., 2006; Hissler and Probst, 2006). Assuming that the element E contained in the parental material behaves in a similar way to Hg during weathering and pedogenesis, we calculated a theoretical Hg content due to weathering, $[\text{Hg}_{\text{lithogenic}}]$, at each depth of the soil profiles, using the following equation:

$$[\text{Hg}_{\text{lithogenic}}]_s = [\text{Hg}]_p / [\text{E}]_p * [\text{E}]_s$$

where the subscript s refers to each depth of the soil material and the subscript p refers to the unweathered and uncontaminated parent material.

Since, in practice, no element behaves in an exactly similar way to Hg, and we do not have access to the parental material located at more than 20 m depth, we used the same approximations as in (Guedron et al., 2006). For the reference element, we used three different elements, Fe, U and Nb, which yield three estimates of $[Hg_{\text{lithogenic}}]$. For the reference parental material, we chose the average of the three deepest samples taken from the red alterite of ultisol B4, which are therefore the least weathered.

The Hg excess is attributed to atmospheric source. $[Hg_{\text{atmospheric}}]$ is calculated at each depth of the soil by subtracting $[Hg_{\text{lithogenic}}]$ from the measured mercury content, as follows:

$$[Hg_{\text{atmospheric}}]_s = [Hg]_s - [Hg_{\text{lithogenic}}]_s$$

3. RESULTS

3.1 Physical and chemical characterization of the soils

In the oxisol B6, the clay content gradually increases from depth towards the surface, from 300 to 750 g kg⁻¹ in the fine fraction (< 2 mm) (Fig. 1). The silt content decreases at the same time, while the sand content remains relatively constant. The coarse fraction (> 2 mm), which is made up of nodules, is abundant throughout the profile, accounting for between 100 and 750 g kg⁻¹ in the bulk soil. The three ultisols B4, B2 and B0 show similar granulometric profiles. Below 1 m depth, the alteritic horizons (d) and (e) are not very clayey, with between 100 and 200 g kg⁻¹ of clay in the fine fraction, but are on the other hand sandier than the oxisol. A more clayey level, corresponding to horizon (g) and containing up to 400 g kg⁻¹ of clay in the fine fraction, appears above these alteritic horizons. Towards the surface, in horizon (f), the reduction of silt and clay contents is accompanied by a strong increase of the coarser fraction, sand and nodules.

In the oxisol B6, the near-saturated soil hydraulic conductivity does not vary notably over the thickness of soil considered, in the topmost 1 m, where microaggregation is the best developed (Fig. 2). On the contrary, the hydraulic conductivity decreases strongly with depth in the ultisol B4. At a matrix water potential of - 1 hPa, there is reduction of about two orders of magnitude between the surface horizon which is macroporous and the deep red alteritic horizon, which tends to display a massive structure. For the same depth, mostly below 30 cm, conductivity is significantly higher in the oxisol than in the ultisol.

The content of total organic carbon ([TOC]) is higher in the oxisol than in the ultisols, especially at the surface (60 g kg^{-1} in the oxisol as against approximately 30 g kg^{-1} in the ultisols in the uppermost 20 cm), but also at depth (Fig. 3).

The content of total iron ($[\text{Fe}_{\text{total}}]$) is on the whole higher in the oxisol B6 and decreases towards the surface in all the profiles (Fig. 4). It is higher in the red alterite of ultisol B4 than in the weak red alterite of ultisols B2 and B0, this latter horizon being slightly hydromorphic and less intensely weathered. In the ultisols, $[\text{Fe}_{\text{total}}]$ is well correlated ($R = 0.966$, $P < 0.001$) with citrate-dithionite-bicarbonate extractable Fe content $[\text{Fe}_{\text{CDB}}]$, which accounts for 75% of $[\text{Fe}_{\text{total}}]$. In the oxisol, the proportion of Fe_{CDB} is lower, at around 60%, and the correlation between $[\text{Fe}_{\text{CDB}}]$ and $[\text{Fe}_{\text{total}}]$ is less clear.

The Hg content is much higher in the oxisol B6 than in the ultisols, ranging from 300 to $800 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ and from 30 to $300 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, respectively (Fig. 5). It decreases towards the surface in all the profiles, and strongly decreases below 1 m depth in the alteritic horizons of the ultisols.

3.2 Correlations with Hg concentrations

The vertical variation of Hg content resembles the trend in clay content of the soil. However, the positive correlation of these two parameters ($R = 0.869$, $P < 0.001$) is in fact

related to three groups of samples that, taken together, show an overall increase of Hg content along with clay content (Fig. 6a): i) alteritic horizons of the ultisols, ii) upper horizons of the ultisols, and iii) the entire profile of oxisol. For each ultisol profile, we observe rather a looped curve with Hg content at the surface being relatively higher than for the same clay content at depth (Fig. 6a). For the oxisol, there is an overall positive correlation between the two parameters, but the trend is rather poorly defined.

In addition to the relationships with granulometric variables, we tested the relations between Hg content and the contents of TOC and Fe_{total} , which are recognized indicators of the abundance of Hg-bearing phases (i.e. organic matter and iron oxyhydroxides) (Fig. 6b). There is no correlation between [Hg] and [TOC]. Besides, [Hg] even decreases at the surface where [TOC] is definitely higher. On the whole, $[Fe_{total}]$ is poorly correlated with [Hg]. Nevertheless, we can distinguish two groups of soil samples. There appears to be a positive correlation for the alteritic horizons in the three ultisols, ($R = 0.736$, $P < 0.001$) (Fig. 6b). The correlation is also well marked for the samples of oxisol and the upper horizons of the ultisols ($R = 0.787$, $P < 0.001$), which are relatively richer in Hg, at the same Fe_{total} content, compared with the alteritic horizons.

3.3 Hg lithogenic and Hg atmospheric contents

For oxisol B6 as well as for ultisol B4, the estimates of $[Hg_{lithogenic}]$ or $[Hg_{atmospheric}]$ vary slightly according to the reference element used in the calculation (Fig. 7a, b). However, the vertical profiles show the same pattern irrespective of whether we use Fe, U or Nb. The method of calculation is based on two assumptions, as already pointed out by (Guedron et al., 2006). The absence of $Hg_{atmospheric}$ in the deepest samples of the alteritic horizons is probably a valid assumption because of the very low hydraulic conductivity of these horizons. It is more problematic to assume that Hg and the reference element have a similar behaviour during weathering and pedogenesis. The positive correlation between [Hg] and $[Fe_{total}]$,

observed in the alteritic horizons of the ultisols (Fig. 6b), seems to corroborate their similarity of behaviour during weathering, which is caused and accentuated by their strong affinity. U and Nb do not exhibit any particular affinity with Hg. They were selected for their very low mobility. In fact, since U and Nb are less mobile than Fe, $[Hg_{\text{lithogenic}}]$ is higher when we use these two elements as reference. The negative values obtained for $[Hg_{\text{atmospheric}}]$ in the alteritic horizon of the ultisol could be due to an over-estimate of $[Hg_{\text{lithogenic}}]$, which adds to the uncertainties on the various chemical analyses used in this calculation.

$[Hg_{\text{lithogenic}}]$ is relatively constant along each profile (Fig. 7a), while $[Hg_{\text{atmospheric}}]$ varies much more according to depth and from one soil to another (Fig. 7b). In oxisol B6 and the upper horizons of ultisol B4, $[Hg_{\text{atmospheric}}]$ is largely predominant over $[Hg_{\text{lithogenic}}]$, but $[Hg_{\text{atmospheric}}]$ strongly decreases in the ultisol below 1 m depth. $[Hg_{\text{lithogenic}}]$ and especially $[Hg_{\text{atmospheric}}]$ are the highest in the oxisol B6 compared with the ultisol B4.

4. DISCUSSION

The spatial variations of [Hg] in the studied soils are strongly related to the variations of $[Hg_{\text{atmospheric}}]$. However, the relative impact of one or the other origin depends greatly on the pedological horizon considered. In the oxisol and the upper horizons of the ultisol, Hg is predominantly of atmospheric origin, while in the weathered horizons, Hg is especially of lithogenic origin. A similar distribution was observed by (Guedron et al., 2006) on another toposequence in French Guiana, where $[Hg_{\text{atmospheric}}]$ represented between 75 and 90% of total Hg in an oxisol and the upper horizons of ultisols, but was negligible in their alteritic horizons.

According to the origin of Hg, various processes will determine the accumulation of this element in the soil. $[Hg_{\text{atmospheric}}]$ results from an absolute enrichment by atmospheric

deposition on the ground surface and $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$ penetration down into the profile depends mainly on hydric transfer processes. It is indeed likely that $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$ migrates as HgII complexed with other substances transported by water, for example dissolved organic matter with which HgII displays a strong affinity (Ravichandran, 2004). In the ultisol, the very low conductivity of the clayey horizon and above all of the alteritic horizon strongly limits the penetration of water into these materials, thus explaining the low concentrations of $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$. On the contrary, the strong hydraulic conductivity of the thick microaggregated horizons in the oxisol favours rapid vertical drainage of the water, which accounts for the presence of $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$ down to nearly 3 m depth. The process of bioturbation, which is more intense in the oxisol, can also contribute to explain this presence in depth. Indeed, the structural rearrangement of soil particles by soil macroinvertebrates (termites, worms and ants) favours microaggregation (Lavelle et al., 2006) and thus enhances the hydraulic conductivity of the soil at the same time as the downward transfer of Hg associated with the particles.

$[\text{Hg}_{\text{lithogenic}}]$ is derived from weathering of the source-rock minerals and should thus increase by relative accumulation from depth towards the surface. $\text{Hg}_{\text{lithogenic}}$ is present in the alteritic horizon of the ultisol, as at each depth in both soil types. However, there is little vertical variation of $[\text{Hg}_{\text{lithogenic}}]$ in the studied soils, as noted by (Guedron et al., 2006) from another pedological toposequence in French Guiana. This is related to the little variation in the contents of reference elements (Fe, U and Nb). While these elements are assumed to accumulate along with increasing degree of weathering, on the contrary, they become mobile in the soil surface horizons where the secondary minerals are in disequilibrium.

The storage of $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$ and $\text{Hg}_{\text{lithogenic}}$ in the soils is provided by Hg-bearing phases. Hg re-mobilization occurs during exportation or dissolution of these components, which are highly favoured by the ultisols processes. Hg-remobilization could explain the

lower burden of Hg in the upper horizons of the ultisols. Indeed, in the ultisols, the strong vertical gradient of hydraulic conductivity causes during heavy rains surface runoff and lateral subsurface flow (Molicova et al., 1997; Elsenbeer, 2001). On the same site these flows were provided to lead to erosion and hence thinning of the upper horizons (Grimaldi et al., 2004)). Hg associated with the organo-mineral carrier phases is then exported. At the same time, Hg continues to accumulate in the oxisol, which is less subject to erosive processes and is thus thicker. However, [Hg] decrease towards the surface in all the profiles can be explained by temporary reducing conditions involving either the dissolution of carrier phases or the production of Hg^0 gas. The first assumption is supported by the decrease in $[\text{Fe}_{\text{total}}]$ towards the surface. The second assumption is compatible with the measurements of volatilization fluxes carried out at the same site by (Tessier et al., 2003) using dynamic chambers.

The processes of weathering and mass or water transfer controlling the fate of Hg in the soil are closely related to the composition of the soil. It is thus difficult to ascertain whether soil processes or carrier phases abundance are the true determining factors controlling Hg content. For example, we showed that the high mercury content and its vertical distribution in the oxisol can be explained by the soil's degree of weathering and mass and water transfer, which favours $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$ penetration and reduces Hg re-mobilization. However, the high contents of Fe_{total} and clay, which are also determined by the degree of weathering and the hydric functioning of this soil, can directly favour the storage of Hg. On the other hand, when distinct processes are expressed in the successive horizons of more differentiated soils, such as the ultisols, there is no simple relation between the values of a compositional variable and [Hg]. Thus, the positive correlation between [Hg] and $[\text{Fe}_{\text{total}}]$ in the alteritic horizons, which reflects simultaneous accumulation during the weathering of these two elements, no longer applies to the upper horizons, where [Hg] is strongly increased by the atmospheric inputs.

5. CONCLUSION

In the studied tropical soils, which are far away from gold mining sites, either lithogenic or atmospheric sources of Hg are predominant according to the soil type and horizons. We explained the distribution of [Hg] in these soils by pedogenic processes that have a different influence on the accumulation or mobility of this element according to its source. The accumulation of $\text{Hg}_{\text{lithogenic}}$ derived from the parent material is a function of soil weathering, whereas the accumulation of $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$ coming from the surface is a function of transfer processes. The depletion of $\text{Hg}_{\text{lithogenic}}$ and $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$ is a function of chemical or particulate erosion of Hg-bearing phases or of Hg^0 volatilization from the surface. The correlations between Hg contents and the abundance of carrier phases can thus be directly caused by the affinity of Hg for these carrier phases, but may also indirectly reflect processes associated with pedogenesis and soil functioning.

This study was based on the comparison of two types of contrasted soils in terms of hydric functioning. The oxisol is characterized by a predominantly vertical flowpath, and the ultisol by a predominantly lateral flowpath (Elsenbeer, 2001). This functioning is likely to have an impact on the present-day behaviour of these soils with respect to Hg. The oxisol is richest in Hg and represents a sink accumulating $\text{Hg}_{\text{atmospheric}}$, whereas the ultisol is likely to represent a natural source of soluble and particulate Hg in the drainage network.

Acknowledgments

This work was supported by the program “Mercury in French Guiana” (CNRS-MATE-FEDER). We thank Gilles Dutin (INRA, Rennes) and Max Sarrazin (IRD, UMR137, Cayenne) for help in soil sampling and analysis. M.S.N. Carpenter was responsible for post-editing the English.

- Ankeny, M.D., Ahmed, M., Kaspar, T.C. and Horton, R., 1991. Simple field method for determining unsaturated hydraulic conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55: 467-470.
- Arias, M., Barral, M.T., Da Silva-Carvalho, J., Mejuto, J.C. and Rubinos, D., 2004. Interaction of Hg(II) acid with kaolin-humic acid complexes. *Clay Minerals*, 39(1): 35-45.
- Artaxo, P. et al., 2000. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. *Atmospheric Environment*, 34(24): 4085-4096.
- Barrow, N.J. and Cox, V.C., 1992. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption.II. By a soil. *J. Soil Sci.*, 43: 305-312.
- Bastos, W.R. et al., 2006. Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. *Science of the Total Environment*, 368(1): 344-351.
- Beldowski, J. and Pempkowiak, J., 2007. Mercury transformations in marine coastal sediments as derived from mercury concentration and speciation changes along source/sink transport pathway (Southern Baltic). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 72(1-2): 370-378.
- Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J. and Hiltner, M., 2003. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*, 479: 233-248.
- Bonnissel-Gissinger, P., Alnot, M., Lickes, J.-P., Ehrhardt, J.-J. and Behra, P., 1999. Modeling the adsorption of mercury(II) on (hydr)oxides II: α -FeOOH(goethite) and amorphous silica. *Journal of colloid and interface science.*, 215: 313-322.
- Boudou, A., 2002. Fish contamination by metals: bioaccumulation and trophic transfer mechanisms. *Revue de Médecine Vétérinaire*, 153: 437.
- Boulet, R., 1978. Existence de systèmes à forte différenciation latérale en milieu ferrallitique guyanais : un nouvel exemple de couverture pédologique en déséquilibre. *Sci. du Sol*, 2: 75-82.
- Boulet, R., Grugiere, J.M. and Humbel, F.X., 1979. Relation entre organisation des sols et dynamique de l'eau en Guyane française septentrionale. Conséquences agronomiques d'une évolution déterminée par un déséquilibre d'origine principalement tectonique. *Sci. du Sol*, 1: 3-18.
- Clothier, B.E., 2001. Infiltration. In *Soil and Environmental Analysis: Physical Methods*, Smith KA, Mullins CE (eds). *Advances in Water Resources* 16: 41-51.
- Deckers, J., Nachtergaele, F. and Spaargaren, O., 1998. World reference base for soil resources. ACCO Publishers, 165 pp.
- do Valle, C.M., Santana, G.P., Augusti, R., Egreja, F.B. and Windmoller, C.C., 2005. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, 58(6): 779-792.
- Eggins, S.M. et al., 1997. A simple method for the precise determination of 40 trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardisation. *Chem. Geol.*, 134: 311-326.
- Elsenbeer, H., 2001. Hydrologic flowpaths in tropical rainforest soils - a review. *Hydrological Processes*, 15(10): 1751-1759.

- Fadini, P.S. and Jardim, W.F., 2001. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? *Science of the Total Environment*, 275(1-3): 71-82.
- Fritsch, E., 1984. Les transformations d'une couverture ferrallitique en Guyane Française, PhD Thesis Université Paris VII, Paris, 190 pp.
- Fritsch, J.M., 1990. Les effets du défrichement de la forêt amazonienne et de la mise en culture sur l'hydrologie de petits bassins versants. PhD Thesis, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 391 pp.
- Grimaldi, C., Fritsch, E. and Boulet, R., 1994. Composition chimique des eaux de nappe et évolution d'un matériau ferrallitique en présence du système muscovite - kaolinite - quartz. *C. R. Acad. Sci. Paris* 319 (II): 1383-1389.
- Grimaldi, C., Grimaldi, M., Millet, A., Bariac, T. and Boulegue, J., 2004. Behaviour of chemical solutes during a storm in a rainforested headwater catchment. *Hydrological Processes*, 18(1): 93-106.
- Guedron, S., Grimaldi, C., Chauvel, C., Spadini, L. and Grimaldi, M., 2006. Weathering versus atmospheric contributions to mercury concentrations in French Guiana soils. *Applied Geochemistry*, 21(11): 2010-2022.
- Guehl, J.M., 1984. Dynamique de l'eau dans le sol en forêt tropicale humide guyanaise. Influence de la couverture pédologique. *Annales Sciences Forestières*, 41(2): 195-236.
- Hintelmann, H., Welbourn, P. and Evans, R., 1995. Binding of methylmercury compounds by humic and fulvic acids. *Water, air and soil pollution*(80): 1031-1034.
- Hissler, C. and Probst, J.L., 2006. Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: The important trapping role of the organic matter. *Science of the Total Environment*, 361(1-3): 163-178.
- Humbel, F.X., 1978. Caractérisation par des mesures physiques, hydriques et d'enracinement des sols de Guyane française à dynamique de l'eau superficielle. *Sci. Sol*, 2: 83-94.
- Jean, G.E. and Bancroft, G.M., 1986. Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7): 1455-1463.
- Kostka, J.E. and Luther III, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58(7): 1701-1710.
- Lavelle, P. et al., 2006. Soil invertebrates and ecosystem services. *European Journal of Soil Biology*, 42: S3-S15.
- Lechler, P.J. et al., 2000. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *Science of the Total Environment*, 260(1-3): 87-96.
- Marini, J.-C., Chauvel, C. and Maury, R.C., 2005. Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 149: 216-232.
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. and Morel, F.M.M., 1994. The Biogeochemical Cycling of Elemental Mercury - Anthropogenic Influences. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58(15): 3191-3198.
- Milési, J.P. et al., 1995. Les minéralisations du Nord de la Guyane française dans leur cadre géologique. *Chronique de la Recherche minière*, 518: 5-58.

- Miretzky, P., Bisinoti, M.C. and Jardim, W.F., 2005. Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies. *Chemosphere*, 60(11): 1583-1589.
- Molicova, H., Grimaldi, M., Bonell, M. and Hubert, P., 1997. Using TOPMODEL towards identifying and modelling the hydrological patterns within a headwater, humid, tropical catchment. *Hydrological Processes*, 11(9): 1169-1196.
- Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L. and Amyot, M., 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Reviews Ecol.Syst.*, 29: 543-566.
- Palmieri, H.E.L. et al., 2006. Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripui, Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. *Science of the Total Environment*, 368(1): 69-78.
- Ravichandran, M., 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. *Chemosphere*, 55(3): 319-331.
- Roche, M.A., 1982. Comportements hydrologiques comparés et érosion de l'écosystème forestier amazonien à ECEREX en Guyane. *Cahiers ORSTOM Hydrologie*, XIX(2): 81-105.
- Roos-Barracough, F. et al., 2002. An analytical protocol for determination of total mercury concentration in solid peat samples. *Sci. Tot. Environ.*, 292: 129-139.
- Roulet, M. and Lucotte, M., 1995. Geochemistry of Mercury in Pristine and Flooded Ferralitic Soils of a Tropical Rain-Forest in French-Guiana, South-America. *Water Air and Soil Pollution*, 80(1-4): 1079-1088.
- Roulet, M. et al., 1999. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water Air and Soil Pollution*, 112(3-4): 297-313.
- Roulet, M. et al., 1998. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajos River Valley, Para state, Brazil. *Science of the Total Environment*, 223(1): 1-24.
- Sarkar, D., Essington, M.E. and Misra, K.C., 2000. Adsorption of mercury(II) by kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64: 1698-1975.
- Sarrailh, J.-M., 1990. Mise en valeur de l'écosystème forestier guyanais: opération ECEREX, INRA-CTFT. Ed. INRA, Paris, 273. 273.
- Schuster, 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature. *Water Air and Soil Pollution*, 56: 667-680.
- Stein, E.D., Cohen, Y. and Winer, A.M., 1996. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26(1): 1-43.
- Tandy, J.C., Grimaldi, M., Grimaldi, C. and Tessier, D., 1990. Mineralogical and textural changes in French Guyana oxisols and their relation with microaggregation. *Soil micromorphology*, L.A. Douglas (Ed. Sci.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands: 191-198.
- Tessier, E. et al., 2003. Mercury mobilization in soil from a rainfall event in a Tropical forest (French Guyana). *Journal De Physique Iv*, 107: 1301-1304.

- Ullrich, S.M., Tanton, T.W. and Abdrashitova, S.A., 2001. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(3): 241-293.
- Wallschlager, D., Desai, M.V.M. and Wilken, R.-D., 1996. The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 90(3): 507-520.
- Wasserman, J.C., Hacon, S. and Wasserman, M.A., 2003. Biogeochemistry of mercury in the Amazonian environment. *Ambio*, 32(5): 336-342.
- Yin, Y.J., Allen, H.E., Li, Y.M., Huang, C.P. and Sanders, P.F., 1996. Adsorption of mercury(II) by soil: Effects of pH, chloride, and organic matter. *Journal of Environmental Quality*, 25(4): 837-844.

Figure captions

Figure 1: location of the soil profiles, oxisol B6, ultisols B4, B2, B0 on the toposequence and distribution of pedological horizons along the slope: (a) litter and root mat, (b) reddish brown micro-aggregated horizon, (c) transition horizon, (d) red compact weathered schist horizon, (e) dark-red or weak red weathered schist horizon, (f) coarse-grained yellowish brown macroporous horizon, (g) bright-brown clayey compact horizon.

The texture (clay, silt and sand relative percentages) of the fine fraction (< 2 mm) and the mass of coarse elements are shown for each profile.

Figure 2: variation with depth of the hydraulic conductivity $K(h)$ measured with a tension disk infiltrometer at soil matrix water potential (h) of -1 hPa, for two profiles (a and b) per soil type.

Figure 3: concentration profiles of total organic carbon in oxisol B6 and ultisols B4, B2, B0

Figure 4: (a) concentration profiles of total iron in oxisol B6 and ultisols B4, B2, B0. (b) concentrations of citrate-dithionite-bicarbonate extracted iron versus concentrations of total iron

Figure 5: concentration profiles of total mercury in oxisol B6 and ultisols B4, B2, B0

Figure 6: (a) concentrations of total mercury versus concentrations of total iron in oxisol B6 and ultisols B4, B2, B0. (b) concentrations of total mercury versus clay contents. The solid line shows vertical evolution of the B2 profile.

Figure 7: (a) concentrations of lithogenic mercury calculated using Nb, U and Fe as reference elements in oxisol B6 and ultisol B4. Concentrations of total mercury are shown for comparison. (b) concentrations of atmospheric mercury calculated using Nb, U and Fe as reference elements in oxisol B6 and ultisol B4. Concentrations of total mercury are shown for comparison.

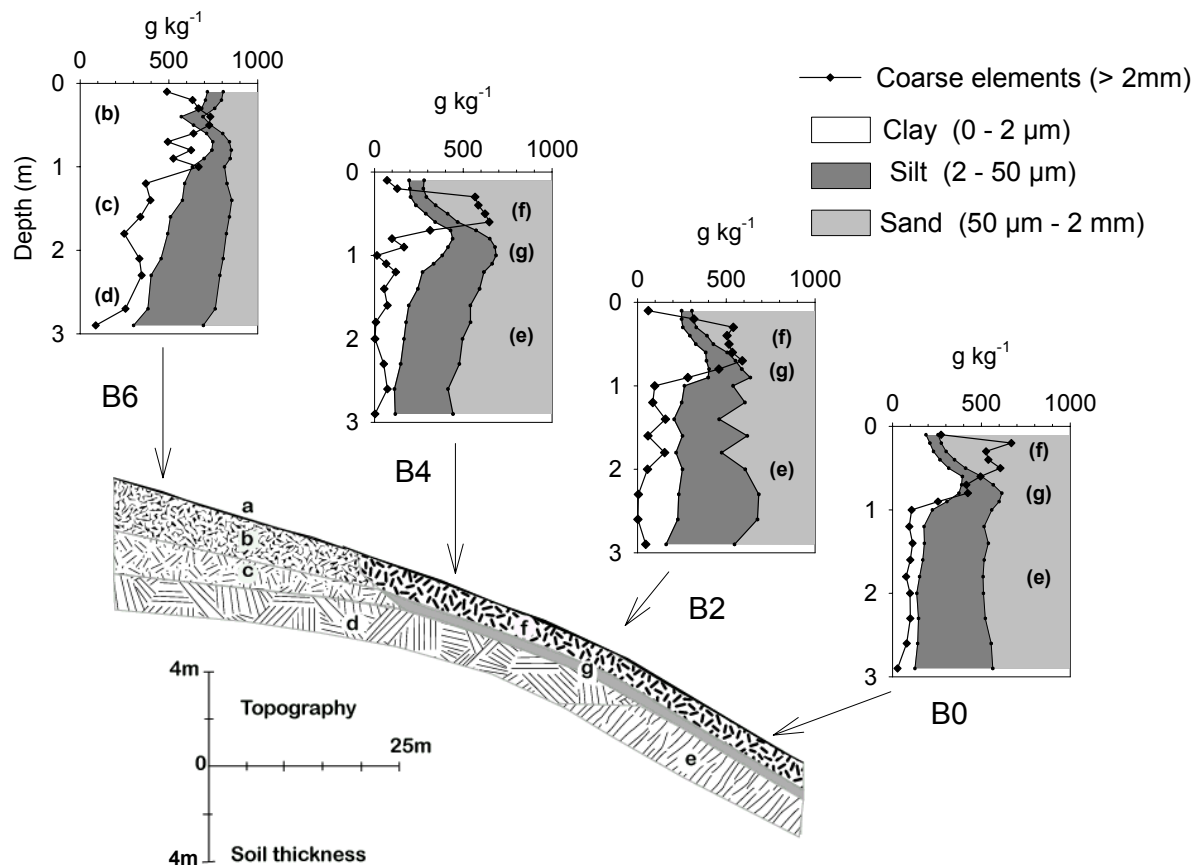


Figure 1: Location of the soil profiles, oxisol B6, ultisols B4, B2, B0 on the toposequence and distribution of pedological horizons along the slope: (a) litter and root mat, (b) reddish brown micro-aggregated horizon, (c) transition horizon, (d) red compact weathered schist horizon, (e) dark-red or weak red weathered schist horizon, (f) coarse-grained yellowish brown macroporous horizon, (g) bright-brown clayey compact horizon. The texture (clay, silt and sand relative percentages) of the fine fraction ($< 2\text{ mm}$) and the mass of coarse elements are shown for each profile.

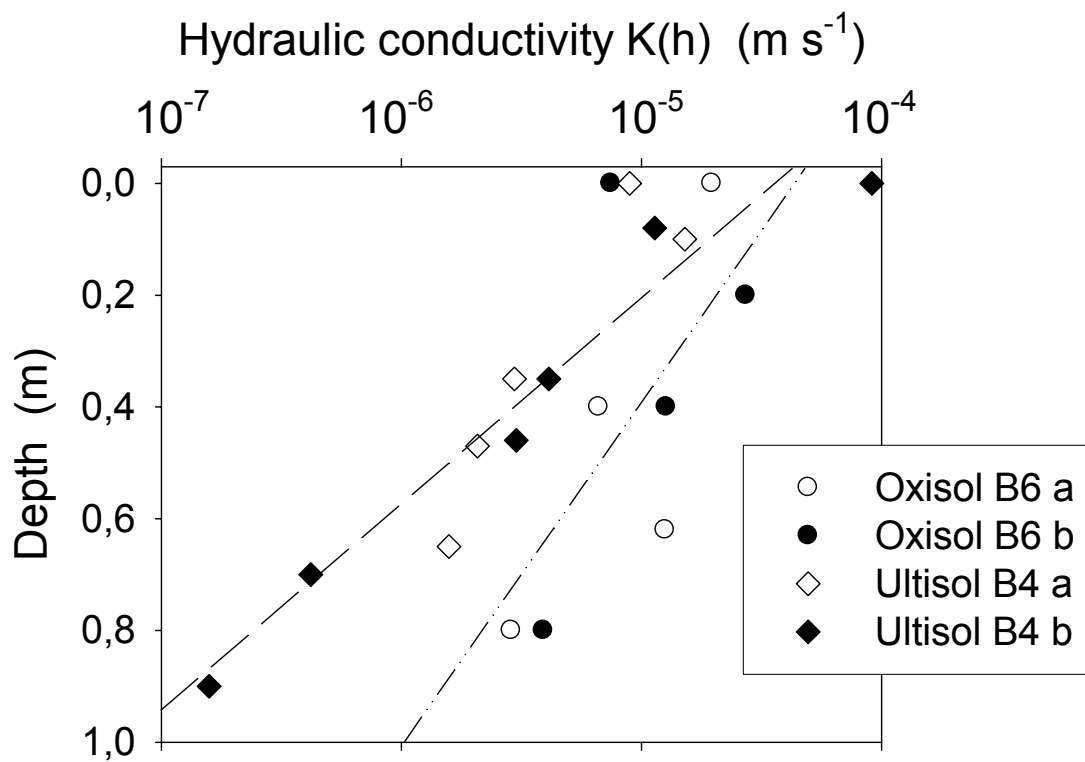


Figure 2: variation with depth of the hydraulic conductivity $K(h)$ measured with a tension disk infiltrometer at soil matrix water potential (h) of -1 hPa, for two profiles (a and b) per soil type.

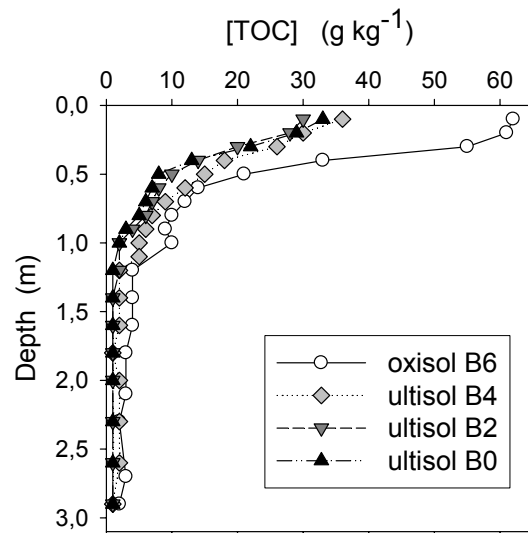


Figure 3: concentration profiles of total organic carbon in oxisol B6 and ultisols B4, B2, B0

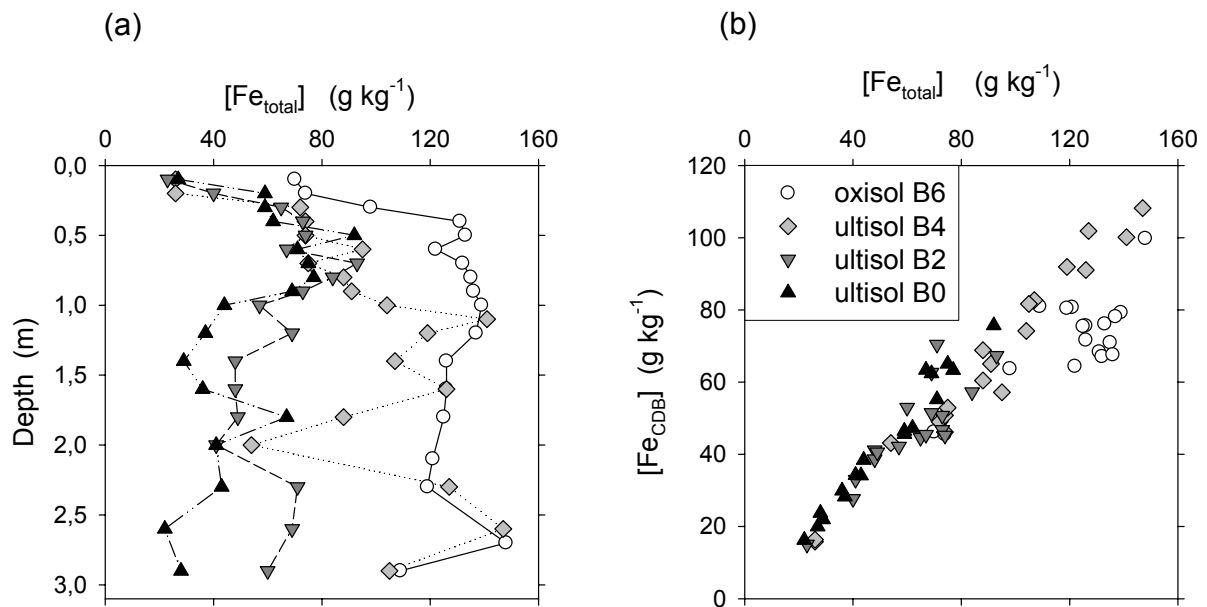


Figure 4: (a) concentration profiles of total iron in oxisol B6 and ultisols B4, B2, B0. (b) concentrations of citrate-dithionite-bicarbonate extracted iron versus concentrations of total iron

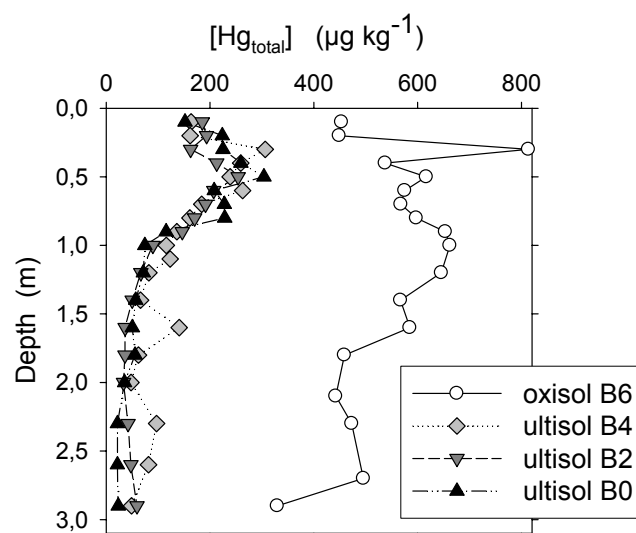


Figure 5: concentration profiles of total mercury in oxisol B6 and ultisols B4, B2, B0

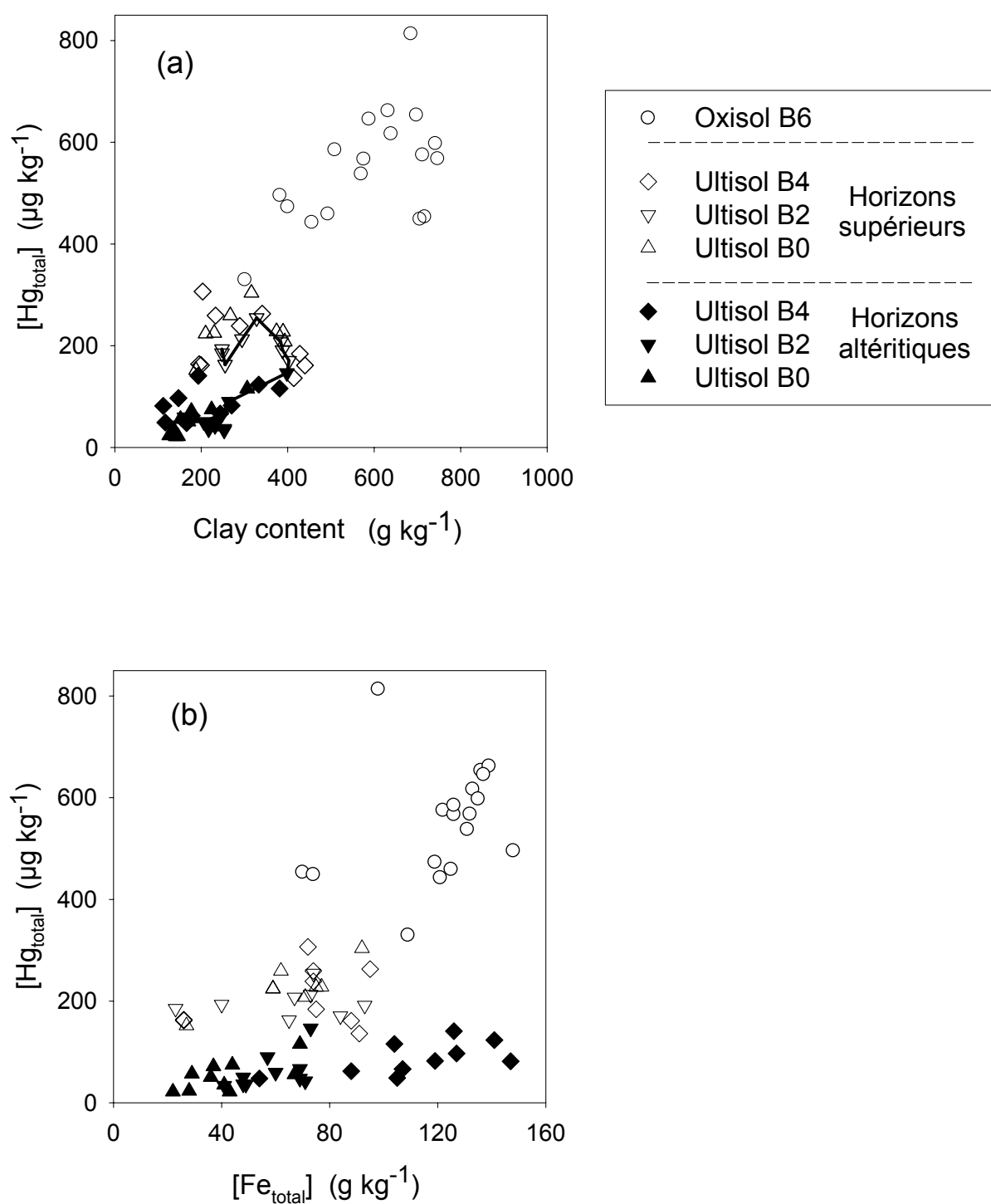


Figure 6: (a) concentrations of total mercury versus clay contents in oxisol B6 and ultisols B4, B2, B0. The solid line shows vertical evolution of the B2 profile. (b) concentrations of total mercury versus concentrations of total iron.

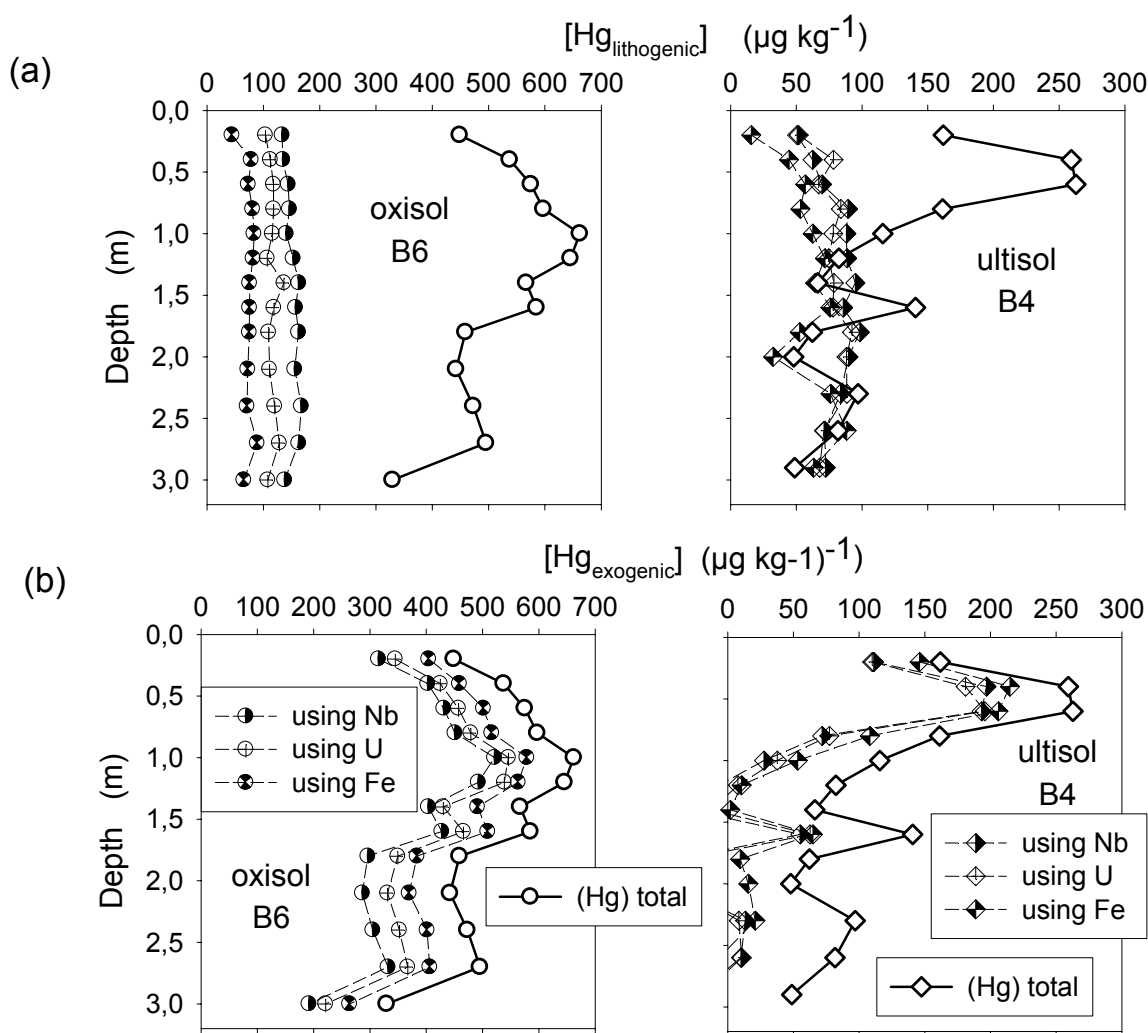


Figure 7: (a) concentrations of lithogenic mercury calculated using Nb, U and Fe as reference elements in oxisol B6 and ultisol B4. Concentrations of total mercury are shown for comparison. (b) concentrations of atmospheric mercury calculated using Nb, U and Fe as reference elements in oxisol B6 and ultisol B4. Concentrations of total mercury are shown for comparison.

Annexe 6: Méthodes analytiques

AVANT PROPOS : Toutes les méthodes analytiques concernant le dosage du Hg total particulaire et dissous, ainsi que du méthyl Hg particulaire et dissous sont issues des deux ouvrages suivants. Ces documents font partie d'une série de fascicules intitulée "Les méthodes d'analyses en milieu marin". Cette série s'adresse bien sûr d'abord aux analystes, mais elle sera probablement utile aux gestionnaires de l'environnement ainsi qu'aux étudiants intéressés par les spécificités analytiques du milieu marin. Ces méthodes sont employées à l'Ifremer dans les programmes de recherche comme ceux de surveillance de la qualité du milieu. Elles sont validées par la pratique de nombreux laboratoires spécialisés dans l'étude des matrices marines. La plupart d'entre-elles ont fait l'objet d'exercices d'intercomparaisons internationales, en particulier dans le cadre du CIEM (Conseil international d'exploration de la mer), de l'AIEA (Agence internationale de l'énergie atomique), ou du BCR (Bureau des références de la Commission européenne). Certaines de ces méthodes constituent les méthodes de référence du Réseau National d'Observation de la Qualité du milieu marin (RNO) du Ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement géré et réalisé par l'Ifremer.

Série : "Les méthodes d'analyses en milieu marin"

**Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines :
Dosages du mercure total, gazeux, réactif, mono et
Diméthylmercure**

Daniel Cossa

Bernard Averty

Jane Bretaudeau

Anne Sophie Sénard

***Institut Français de Recherche pour l'Exploitation durable de la Mer (IFREMER), BP
21105, F. 44311 Nantes cedex 03***

Juin 2003 (CossaHg-Eau5.doc)

SOMMAIRE

Avant-Propos

Résumé

Abstract

Introduction

1. Le Prélèvement

2. Nettoyage du flaconnage et autre matériel

3. Réactifs

3.1. Solution de BrCl

3.2. Solution d' NH_2OH , HCl

3.3. Solution de SnCl_2

3.4. Solution NaBH_4

3.5. Solution standard de mercure inorganique

3.6. Solution standard de monométhylmercure

4. Détecteurs et pièges

5. Dosage du mercure gazeux, "réactif" et total dissous

5.1. Principe

5.2. Système analytique

5.3. Procédure analytique

5.4. Séquences analytiques

5.5. Contrôle de qualité

6. Dosage du méthylmercure dissous

6.1. Principe

6.2. Système analytique

6.3. Procédure analytique

6.4. Séquences analytiques

6.5. Contrôle de qualité

Bibliographie

RESUME

Dans ce fascicule sont décrites les méthodes et protocoles de prélèvement et d'analyse permettant le dosage du mercure gazeux dissous (HgG_D) incluant le mercure élémentaire (Hg_0) et le diméthylmercure (DMHg), du mercure "réactif" (HgR ou "facilement réductible" qui est essentiellement constitué par diverses formes inorganiques du mercure), du monométhylmercure (MMHg) et du mercure total (HgT) dissous dans les eaux marines. Ces techniques permettent le dosage de traces avec des limites de détection se situant entre 4 à 60 pg L^{-1} suivant les espèces chimiques et les volumes d'eau utilisés. Du fait de l'ajustement possible du volume d'échantillon analysé, la gamme des concentrations mesurables au dessus de la limite de détection mesurable est de plusieurs ordres de grandeur. Les répétabilités des différents dosages se situent entre 5 et 15 % dépendant du volume d'échantillon et des niveaux de concentration.

ABSTRACT

Sampling and analytical techniques for mercury speciation in sea water are described. They allow the determination of elemental mercury (Hg_0), dimethylmercury (DMHg), reactive mercury (HgR or "easily reducible mercury" which consists of mainly inorganic mercury species), monomethylmercury (MMHg) and total mercury (HgT) dissolved in sea water.

These techniques allow the detection of trace amounts, between 4 and 60 pg L^{-1} , depending on the chemical species and the sampled volume. The ranges of measurable concentrations are of several orders of magnitude and reproducibilities vary between 6 and 15 % according to the species and concentration levels.

INTRODUCTION

Le mercure est un élément métallique parmi les plus toxiques qui atteint le milieu marin de sources naturelles et anthropiques. La connaissance de sa répartition et de ses transferts dans les différents réservoirs marins, de même que la surveillance des niveaux de contamination ne peuvent être atteints que par l'obtention de données fiables. Nous décrivons ici les techniques et protocoles de prélèvement et d'analyse éprouvés permettant le dosage du mercure gazeux incluant le mercure élémentaire (Hg_0) et le diméthylmercure (DMHg), du mercure "réactif" (HgR ou "facilement réductible" qui est constitué essentiellement des formes inorganiques du mercure), du monométhylmercure (MMHg) et du mercure total (HgT) dissous dans les eaux marines.

A partir de l'expérience réunie lors du développement des techniques analytiques pour la détermination des métaux en trace dans les eaux naturelles, des études systématiques sur les sources de contamination par le mercure et leur contrôle ont été effectuées (ex. Bloom et Crecelius, 1983; Fitzgerald *et al.*, 1983; Gill et Fitzgerald, 1985). Ces études s'accordent sur les préalables à l'obtention de résultats fiables sur les concentrations naturelles en eau de mer. Il faut notamment:

- prélever et conserver l'eau "proprement" dans des récipients appropriés. L'utilisation de matériaux en téflon spécialement nettoyé pour le prélèvement et le stockage des échantillons est nécessaire ;
- choisir des protocoles analytiques compatibles avec le dosage des contaminants à l'état de traces c'est-à-dire en sélectionnant ceux qui requièrent un minimum de manipulations et les plus faibles quantités de réactifs chimiques ;
- travailler dans un environnement "propre" incluant l'utilisation d'une "salle blanche" ou au moins d'une hotte à flux laminaire ;
- disposer d'une méthode de détection analytique suffisamment sensible pour mesurer quelques picogrammes (pg) de mercure.

La combinaison de techniques ultra-propres de prélèvement, de stockage et de traitement des échantillons avec une méthode de détection très sensible, la spectrométrie de fluorescence atomique (SFA) a permis d'acquérir la conviction que les teneurs naturelles en mercure total dissous dans la plupart des eaux marines non contaminées se situent pour la plupart entre 0,1 et 2 ng L^{-1} . En absence de matériau de référence certifié, cette conviction provient de la convergence entre la bonne précision des mesures et la capacité d'interprétation des résultats.

Le principe du dosage du mercure utilisé dans ces protocoles repose sur la volatilité du mercure élémentaire (Hg^0) à la température ambiante. Le mercure vapeur est quantifié par SFA, où le nuage de vapeur de mercure est soumis à l'excitation d'un faisceau lumineux de longueur d'onde 254 nm et la fluorescence émise est mesurée à la même longueur d'onde. La détermination du mercure gazeux dissous (HgG_D) ne requiert pas de traitement préalable de l'échantillon (l'échantillon est dégazé sous flux d'argon), alors que celle du HgR nécessite une réduction préalable du HgII en Hg^0 par le SnCl_2 et celle du HgT une dissociation des organomercurels au BrCl avant la réduction (Bloom et Crecelius, 1983). La méthode de dosage des formes méthylées (MMHg et DMHg) utilise la chromatographie cryogénique (Bloom, 1989). Dans le cas précis du MMHg il s'agit de l'optimisation de la technique combinant l'hydruration et la chromatographie cryogénique (Tseng *et al.*, 1998). Quelle que soit l'espèce chimique mesurée la détection est réalisée par SFA. La SFA est à la base de la norme française AFNOR T90-113-2 et de la méthode EPA 1631 ayant cours aux Etats-Unis d'Amérique pour mesurer du mercure total dans l'eau.

1. PRELEVEMENT, FILTRATION ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS

Plusieurs documents ont énoncé les principes et décrit les pratiques du travail sur les traces. La contribution pionnière du Conseil National des Recherches du Canada dans le domaine est exposée dans un article de synthèse dans lequel Sturgeon et Berman (1987) décrivent l'état de l'art pour l'échantillonnage et le stockage des eaux en vue du dosage des métaux-traces. Ils passent en revue les matériaux utilisables et leur nettoyage, les échantillonneurs, les méthodes de prélèvement et leur évaluation, la filtration, la préconcentration, la préservation et le stockage. Les « salles blanches », ou laboratoires propres, ont été décrites dans divers articles (ex.: Boutron, 1990). L'échantillonnage et les méthodes analytiques sont détaillées dans plusieurs autres (ex.: Kramer, 1994 ; Nolting et Jong, 1994). Les techniques de contrôle de la qualité dans ce domaine spécifique sont présentées entre autres par Taylor (1987) et Keith (1991). Il est important de souligner à ce stade que ces derniers auteurs insistent particulièrement sur la prise en compte, dans le processus de contrôle de la qualité, des étapes de prélèvement et de traitement préalable des échantillons, souvent négligées par le passé. De façon plus exhaustive, Howard et Statham (1993) donnent la philosophie qui soutient la mise au

point des analyses de traces. Les premières précautions sont le contrôle de la qualité de l'air et des matériaux utilisés, et la protection de l'échantillon de l'influence de l'opérateur.

Dans ce qui suit nous nous bornerons à décrire les protocoles choisis pour leur adaptation aux eaux marines.

L'échantillonnage s'effectue soit directement dans la bouteille de stockage en téflon FEP ou PFA pour les eaux de surface (opérateur ayant soin de revêtir des gants en polyéthylène), soit avec une pompe pneumatique en téflon de type PFD-1 (ASTI) à laquelle sont branchés des tubes en téflon pour les eaux de subsurface et jusqu'à une centaine de mètres de profondeur. Pour les eaux profondes on utilise des bouteilles de type Go-Flo (General Oceanic) enduites intérieurement d'un revêtement téflon. Ces techniques ne diffèrent pas de celles décrites par Chiffoleau *et al.*

(2003) pour d'autres métaux traces et auxquelles on pourra se référer pour plus de détail. La différence essentielle réside dans le matériau de stockage des échantillons d'eau de mer. Dans le cas du dosage du mercure, on utilise exclusivement un flaconnage en téflon PFA ou FEP, plus facilement nettoyable que le PTFE en raison d'un état de surface qui favorise moins d'adsorption. Les dosages du Hg_{GD} et DMHg s'effectuent sur des échantillons non filtrés, ceux du Hg_R et Hg_T dissous après filtration des échantillons sur des filtres en téflon hydrophilisés de type LCR de 0,5 µm de porosité et de 45 mm de diamètre (Millipore). Le dispositif et la méthode de filtration sont similaires à ceux décrits pour les autres éléments traces (Chiffoleau *et al.*, 2003). Immédiatement après leur prélèvement les échantillons sont maintenus à l'abri de la lumière et au froid. Les dosages de Hg_{GD}, DMHg, et Hg_R doivent être faits dans les heures qui suivent le prélèvement à pH naturel. Les échantillons destinés aux dosages du MMHg sont acidifiés à pH 2 par ajout d'HCl (type Suprapur, Merck) et conservés à l'obscurité à +4°C jusqu'au moment de l'analyse qui doit intervenir le plus rapidement possible. Les échantillons destinés au dosage du Hg_T sont acidifiés à l'HCl (type Suprapur, Merck) à pH inférieur à 2 (0,5 %, v/v). A l'abri de la lumière et au froid ces échantillons peuvent se conserver plusieurs semaines à condition de visser hermétiquement les bouchons des flacons pour éviter les échanges gazeux. Cette opération est effectuée au moyen d'une pince multiprise en matière plastique. Les flacons téflon sont conservés dans un double emballage de sacs en polyéthylène.

2. NETTOYAGE DU FLACONNAGE ET AUTRE MATERIEL

Tout matériel de prélèvement utilisé sur le terrain ou en laboratoire est conditionné, manipulé et stocké de manière à éviter toute contamination. Le lavage en bacs en polyéthylène réservés à cet usage se fait en environnement propre. La manipulation requiert l'usage systématique de gants en polyéthylène. Le stockage hors poussières est réalisé dans un double emballage en sacs en polyéthylène.

Pour le nettoyage du matériel neuf on procède de la manière suivante :

1. Laver au détergent ou à l'alcool éthylique ou méthanol.
2. Rincer à l'eau du robinet puis à l'eau déionisée, type Milli-Q (Millipore).
3. Immerger dans un bac contenant HNO_3 50 % (v/v) type ACS pendant 5 jours.
4. Rincer à l'eau du robinet puis à l'eau déionisée.
5. Immerger dans un bac contenant HCl 10 % (v/v) type ACS pendant 5 jours.
6. Rincer à l'eau déionisée.
7. S'il s'agit de flacons, les remplir d'eau déionisée et y ajouter HCl concentré purifié type Seastar ou Suprapur (Merck) pour obtenir une solution à 0,5 % (v/v).
8. Fermer les flacons en utilisant une pince multiprise et les mettre dans deux sacs en polyéthylène.

Les flacons peuvent être conservés tels quels jusqu'à l'emploi. Les flacons destinés à recevoir des échantillons pour le dosage du HgT doivent recevoir avec l'ajout d' HCl en phase 5, 0,1 % (v/v) de la solution de BrCl . Les autres matériaux en matière plastique sont séchés et gardés dans un double emballage de sacs en polyéthylène. Pour les matériaux usagés on saute les étapes 2, 3 et 4.

3. REACTIFS

Les solutions sont préparées et conservées dans des flacons en téflon FEP de 125 mL lavés selon la technique précédemment décrite. Les manipulations sont effectuées sous hotte à flux laminaire de classe 100 (norme US). Pour éviter toute contamination par l'air ambiant pendant le stockage, les bouchons sont vissés à l'aide d'une pince type multiprise et les flacons enveloppés dans deux sacs en polyéthylène. Dans le cas de la solution de BrCl , toutes les étapes sont réalisées sous une hotte chimique aspirante en faisant attention aux vapeurs de brome très nocives qui peuvent se former.

3.1. Solution de BrCl

Dissoudre 1,1 g de KBrO_3 puis 1,5 g de KBr dans 20 mL d'eau déionisée. Ajouter 80 mL de HCl concentré purifié de type Seastar. La solution peut être stockée à $+4^\circ\text{C}$ pendant plusieurs jours. Les cristaux de KBrO_3 et KBr sont purifiés au préalable au four à 250°C pendant au moins 12 heures.

3.2. Solution d' NH_2OH , HCl

Dissoudre 30 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 70 mL d'eau déionisée. La solution est purgée par de l'azote purifié sans mercure pendant quelques heures après addition de 100 μL de la solution de SnCl_2 . Le stockage ne peut excéder 2 semaines à $+4^\circ\text{C}$.

3.3. Solution de SnCl_2

Dissoudre 20 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 12,5 mL d' HCl concentré purifié de type seastar. Chauffer au bain-marie jusqu'à dissolution sans dépasser 60°C . Après refroidissement, compléter à 100 mL avec de l'eau Milli-Q. La solution est purifiée par barbotage à l'azote pendant quelques heures. La solution ainsi préparée se conserve environ 15 jours à $+4^\circ\text{C}$.

3.4. Solution d' NaBH_4

Dissoudre 1 g de NaBH_4 dans 100 mL d'eau Milli-Q. La solution doit être renouvelée toute les 4 heures. Avant utilisation faire barboter de l'argon ultrapur sans mercure pendant 10 minutes. La solution est maintenue au bain de glace et à l'abri de la lumière pendant l'utilisation.

3.5. Solutions standard de mercure inorganique

Les dilutions sont effectuées dans des fioles jaugées en téflon PFA (Savillex) de 100 mL. Les solutions sont stockées dans des flacons téflon FEP de 125 mL à $+4^\circ\text{C}$ à l'abri de la lumière.

3.5.1 Solution diluante

Toutes les solutions de mercure inorganique sont préparées en utilisant une solution diluante qui permet une stabilisation du mercure. Cette solution, qui constitue en outre le zéro de la gamme d'étalonnage, contient 10 mL d' HNO_3 concentré (type Seastar ou Suprapur, Merck) et 2 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10 % (p/v) et une quantité d'eau déionisée (type Milli-Q, Millipore) suffisante pour 1 litre.

3.5.2. Solution mère

On dilue une solution certifiée à 10 g L^{-1} (type NIST-3133) au dixième avec la solution

diluante pour obtenir une solution mère à 1 g L^{-1} . Cette solution se garde un an.

3.5.3. Solution de travail

A partir de la solution mère on prépare par trois dilutions successives au centième une solution de travail à 1 ng L^{-1} . Cette solution se conserve pendant 3 semaines.

3.6. Solution standard de MMHg

Les dilutions sont effectuées dans des fioles jaugées en téflon PFA (Savillex) de 100 mL. Les solutions sont stockées dans des flacons téflon FEP de 125 mL à $+4^\circ\text{C}$ à l'abri de la lumière.

3.6.1. Solution mère

Dans une fiole jaugée de 100 mL en téflon PFA (Savillex), dissoudre 0,1252 g de chlorure de méthylmercure dans de l'isopropanol. Cette solution se conserve pendant 3 mois.

3.6.2. Solution de travail

La solution à 1 g L^{-1} est diluée dans une solution aqueuse de HCl à 0,5 % afin d'obtenir une solution à $0,2 \text{ ng mL}^{-1}$. Cette solution se conserve quelques semaines. Afin d'évaluer la variation de la concentration en MMHg de cette solution, il est recommandé de mesurer la concentration en mercure total et mercure inorganique (mercure "réactif"); la différence ($\text{MMHg} = \text{HgT} - \text{HgR}$) entre ces deux dosages permet de tester la conservation de la solution.

4. DETECTEURS ET PIEGES

Les détecteurs de fluorescence atomique utilisés avec succès proviennent de trois fabricants : (1) Tekran, modèle 2500, (2) PSA analytical, modèle Merlin et (3) Spectra-France, modèle MLD-500.

Les autres détecteurs disponibles sur le marché n'ont pas été testés.

La purification des gaz et la pré-concentration du mercure avant mesure sont effectuées sur des pièges de sable doré (Figure 1). Le mercure en phase gazeuse, présent dans le gaz, est amalgamé sur une mince pellicule d'or qui recouvre des grains de sable garnissant un tube en quartz. Le sable utilisé est un sable dit "de Fontainebleau" purifié au préalable par lavage à l'acide nitrique, rinçage à l'eau déionisée et calcination à 600°C . Le sable est ensuite recouvert d'une fine couche d'or au moyen d'un métalliseur ou évaporateur cathodique du type de ceux utilisés en microscopie électronique (ex.: Hammer II, Technics).

Le piégeage des vapeurs acides est réalisé sur des cartouches de chaux sodée du type de celle illustrée sur la figure 2. Ce piège est conditionné par chauffage à 120 °C. Il permet aussi la fixation d'une partie de la vapeur d'eau présente dans le gaz vecteur.

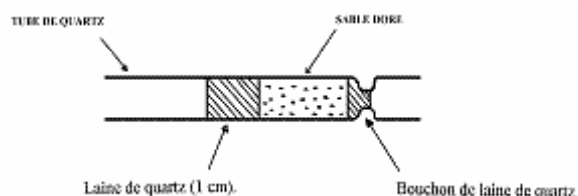


Figure 1. Piège de sable doré

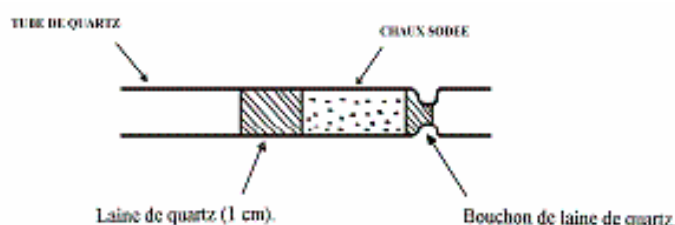


Figure 2. Piège de chaux sodée

5. DOSAGE DU MERCURE GAZEUX, REACTIF ET TOTAL DISSOUS

5.1. Principe

Le mercure gazeux dissous (HgGD) comprend le mercure élémentaire (Hg_0) et le diméthylmercure dissous ($Hg(CH_3)_2^0$). Cette dernière molécule est instable aux pH inférieurs à 7,5 et à la lumière, on la trouve cependant en quantité significative sous les thermoclines océaniques (Mason et Fitzgerald, 1990 ; Cossa *et al.*, 1997). Le mercure « réactif » (HgR) comprend essentiellement les espèces chimiques minérales et les éventuels complexes organiques labiles au pH de la réduction, c'est-à-dire autour de 2. Le mercure total dissous (HgT) est constitué de l'ensemble des espèces chimiques oxydables par $BrCl$, ce qui inclut les espèces inorganiques et organiques, en particulier les composés alkylés, dont le monométhylmercure. Toutes ces espèces chimiques doivent être réduites en mercure élémentaire volatil (Hg_0), préconcentrées par amalgamation sur piège de sable doré (Fig. 1) puis analysés par SFA.

La chaîne analytique et le dispositif sont décrits sur la figure 3. Pour mesurer le HgGD, l'échantillon d'eau de mer est mis à barboter sous un courant d'argon purifié dans un récipient en téflon FEP. Le mercure gazeux est récupéré sur un piège de sable doré, lequel est ensuite chauffé à 550°C pour décomposer l'amalgame et libérer la vapeur de mercure dans un SFA.

Cette méthode a été initialement décrite par Bloom et Crecelius (1983). La mesure du HgR est basée sur le même principe. Cependant, il est nécessaire de réduire le Hg^{II} en Hg⁰ par la solution de SnCl₂ avant l'étape de barbotage à l'argon. Pour le dosage du HgT, se rajoute en préalable la transformation en Hg^{II} aisément réductible toutes les formes organiques en particulier les composés alkylés. La rupture de la liaison Hg-C ou Hg-S est réalisée par l'action du BrCl ; une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine est utilisée ensuite pour neutraliser l'excès de BrCl, avant de procéder à la réduction au SnCl₂.

5.2. Système analytique

L'analyse se fait impérativement sous une hotte à flux laminaire de Classe 100, équipée d'un filtre à charbon actif. Le système analytique est décrit sur la figure 3. Il comprend une ligne constituée de tube téflon (PFA) où l'argon traverse successivement :

- un dispositif de purification du gaz vecteur comprenant un piège de sable doré et un filtre téflon (Vacu-Gard L3749, Whatman),
- un débitmètre (type Aalborg ou Platon),
- une électro-vanne 4-voies (type NResearch) qui permet d'inclure ou non la cellule de dégazage (flacon laveur type Savillex en téflon PFA) dans le circuit d'argon,
- un piège de chaux sodée (Figure 2),
- un piège doré (Figure 1), équipé d'un ruban de chauffage Ni-Cr (1,5 Ω sous 24 volts, la fréquence de sa mise sous tension étant programmable sur l'automate),
- une électro-vanne 3-voies (type NResearch) permettant d'orienter le courant d'argon soit vers le détecteur de SFA, soit à l'air libre,
- un détecteur par fluorescence atomique et un système d'acquisition de données sur un PC (ou un enregistreur).

La partie de la ligne entre la vanne 4 voies et le piège doré peut être maintenue en permanence à 65 °C par un fil chauffant afin d'éviter la possible condensation de vapeur de mercure sur les tubulures, le septum ou le piège de chaux sodée. Les

électrovannes et le chauffage sont commandés par un boîtier automatique (type CREA-Automatisme).

5.3. Procédure analytique

5.3.1. *Hg_GD*

Introduire un volume suffisant, habituellement de 300 à 600 mL, d'échantillon d'eau de mer non filtré dans la cellule de dégazage. Au sortir de la bonbonne sous une pression de 1,8 bar et après purification au travers d'un piège de sable doré et d'un filtre en téflon (PTFE), l'argon traverse successivement un débitmètre muni d'une vanne de régulation, l'échantillon dans la cellule de dégazage, puis le piège de vapeur d'acide (piège de chaux sodée, Fig. 2) et le piège d'amalgamation (piège de sable doré, Fig. 1). L'échantillon est purgé de son mercure volatil sous un flux d'argon 250 mL min^{-1} suivant le niveau de concentration de Hg_D attendu. Le piège doré est ensuite chauffé à 550°C pendant 1 min et le signal de fluorescence enregistré sous un flux d'argon de 150 mL min^{-1} . Deux minutes séparent deux dosages successifs pour permettre le refroidissement du piège doré. La concentration en mercure élémentaire (Hg_0) est calculée par différence entre Hg_D et DMHg .

5.3.2. *Hg_R*

Dans la cellule de dégazage, ajouter 0,5 mL de la solution de SnCl_2 à 50 ou 100 mL de l'échantillon. Faire barboter l'argon à un débit de 250 mL min^{-1} pendant 6 à 12 minutes (la cellule de dégazage pour la mesure du Hg_R et du Hg_T est distincte de celle du Hg_D , de façon à ne pas avoir de trace chlorure stanneux pouvant réduire le Hg^{II} lors de la mesure du Hg_D). Chauffer le piège de pré-concentration à 550°C pendant 1 min sous flux d'argon de 150 mL min^{-1} .

5.3.3. *Hg_T*

Dans un flacon téflon (PFA) de 125 mL, ajouter 0,2 mL de la solution de BrCl à 100 mL de filtrat d'eau de mer. On vérifie que la coloration persiste pendant l'heure que dure la réaction. La quantité de BrCl à ajouter doit être ajustée si la coloration disparaît. Après une heure, ajouter 0,5 mL de la solution d'hydroxylamine nécessaire à la disparition de la coloration jaune traduisant la neutralisation de l'excès de BrCl .

Verser de 50 à 100 mL de l'échantillon ainsi traité dans le flacon de dégazage. Y ajouter 0,5 mL de la solution de SnCl_2 et procéder comme précédemment.

5.3.4. Blancs

Le blanc est défini comme la quantité de mercure contenue dans les réactifs (ainsi qu'un bruit de fond permanent qu'il s'agit de minimiser selon la procédure décrite à la section 5.4.4) ; il ne doit pas dépasser 10 pg. La valeur du blanc est obtenue à l'issue d'un cycle analytique effectué immédiatement après passage d'un échantillon. Ainsi l'échantillon déjà dégazé reçoit 0,5 mL de la solution de SnCl_2 , dans le cas du dosage d'HgR, et 0,2 mL de BrCl , 0,5 mL de SnCl_2 et de NH_2OH , HCl dans le cas du dosage d'HgT. Pour HgGD un barbotage d'argon seul suffit.

5.3.5. Étalonnage

Il se fait à partir de la hauteur (ou l'aire) de pic par comparaison avec la hauteur (ou l'aire) de pic d'un standard d'environ 200 pg de mercure. Le standard peut être soit une solution aqueuse de 1 ng L^{-1} utilisée selon la procédure normale soit du mercure gazeux. Dans ce dernier cas, on injecte au travers du septum (Figure 3) 0,01 à 0,02 mL d'air saturé en mercure. La connaissance de la température permet de calculer la quantité de mercure injectée. Par exemple, 0,01 mL de vapeur saturée à 20°C contient 132 pg de mercure élémentaire.

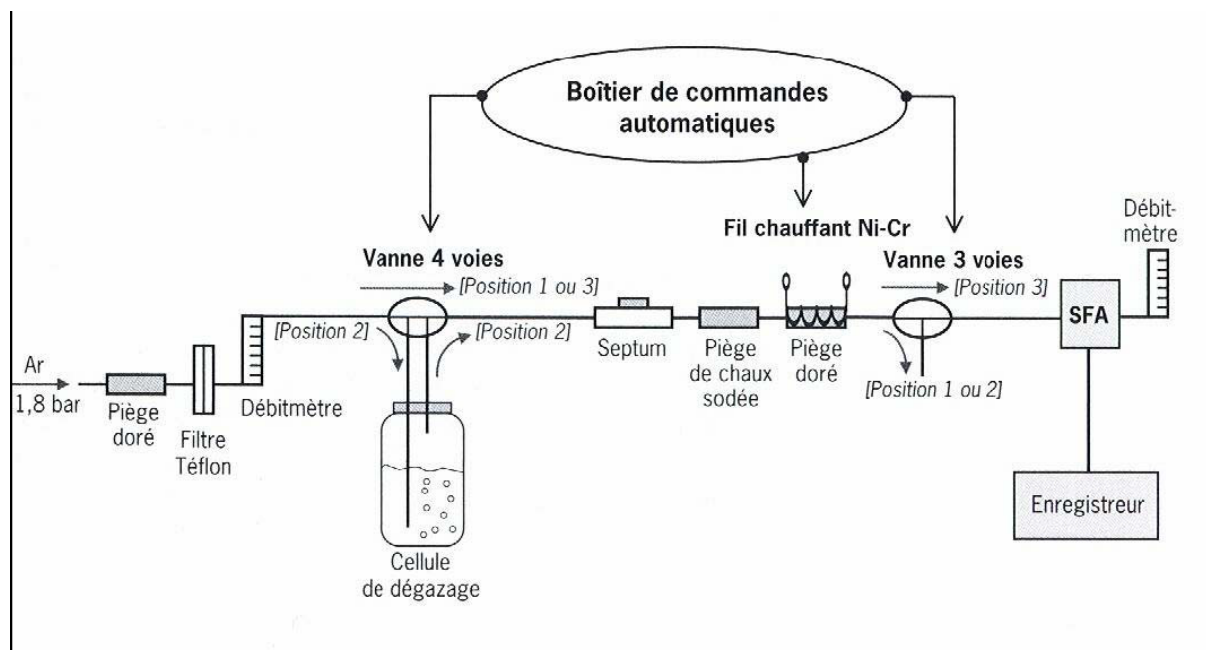


Figure 3. Schéma du montage analytique du dosage du mercure gazeux, "réactif" et total dissous dans l'eau de mer

5.4. Séquences analytiques

L'appareillage semi-automatique utilisé à l'Ifremer est piloté par un boîtier de commandes (Figure 3) développé expressément par la société CREA-Automatisme (crea.automatisme@wanadoo.fr). Avant de procéder à des analyses, il convient de stabiliser le détecteur pendant une heure environ.

5.4.1. Phase 1 : Balayage du piège doré (durée 5 sec)

Introduire un volume adéquat d'échantillon selon les espèces chimiques à doser dans la cellule de dégazage. L'argon circule pendant quelques secondes dans le circuit les vannes 3 et 4 voies en position 1 (voir figure 3).

5.4.2. Phase 2 : Dégazage (durée 6 à 60 min)

La vanne 4 voies bascule permettant le barbotage de l'argon dans la cellule (position 2 selon la figure 3). S'agissant des dosages du HgR ou du HgT on aura introduit préalablement 0,5 mL de la solution de SnCl₂. Selon le volume de l'échantillon on programmera une durée de barbotage de 6 min (pour 50 mL) à 60 min (pour 600 mL).

5.4.3. Phase 3 : Balayage du piège doré (durée 10 sec)

Durant cette séquence, on assèche le piège doré avant chauffage, la vanne 4 voies revenant en position 1.

5.4.4. Phase 4 : Mesure (durée 1 min)

Il s'agit de la phase de chauffage du piège et de libération de la vapeur de mercure de son amalgame sur l'or. La vanne 3 voies bascule en position 3 (figure 3), permettant au flux d'argon d'atteindre le détecteur de fluorescence ; le piège est alors chauffé par la résistance Ni-Cr à 550 °C. Le pic d'émission correspondant au passage de la vapeur de Hg₀ survient environ 30 sec après le début du chauffage et redescend à la ligne de base après une minute.

5.4.5. Phase 5 : Refroidissement du piège (durée 2 min.)

Le piège se refroidit avec les vannes en position 1 pendant 2 minutes. En fin de phase, le système est prêt pour une nouvelle analyse.

5.5. Contrôle de qualité

Les critères d'évaluation des performances de la méthode sont empruntés à Taylor (1987).

5.5.1. Justesse

Du fait de l'absence d'une eau marine de référence pour la détermination du mercure dissous, la justesse de la méthode n'est pas établie avec certitude. La participation à des exercices d'intercomparaison indique un niveau de fiabilité. Lors du dernier exercice organisé avec les universités du Connecticut (Groton, USA) et du Maryland (Solomon, USA) ainsi qu'avec Frontier Geosciences (Seattle, USA) et le Centre Saint-Laurent (Montréal, Canada), la valeur de consensus était de $1,0 \pm 0,08 \text{ ng L}^{-1}$ (Quémerais *et al.*, 1998) et la moyenne de nos mesures était de $0,8 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$.

5.5.2. Précision

La répétabilité de la méthode exprimée par le coefficient de variation (défini comme le rapport de l'écart-type à la moyenne) varie avec les concentrations moyennes. Elle varie de 5 % pour une concentration voisine de 1 ng L^{-1} à 15 % pour des valeurs voisines de $0,1 \text{ ng L}^{-1}$.

Ces valeurs ont été obtenues pour des prises d'essai de 50 mL et pour 6 replicats.

5.5.3. Limite de détection

La limite de détection est définie comme 3,29 fois l'écart-type des blancs ; le facteur multiplicatif de 3,29 tient compte des erreurs de types I et II (Taylor, 1987). La limite de détection calculée journallement varie de $0,02$ à $0,06 \text{ ng L}^{-1}$ pour un échantillon de 100 mL.

5.5.4. Rythme analytique

La séquence analytique permet environ 6 dosages à l'heure. Cependant, en raison des faibles teneurs rencontrées (le plus souvent inférieures à 1 ng L^{-1}) un soin particulier doit être accordé à obtenir des blancs le plus bas possible. Ceci nécessite de nombreux cycles analytiques consécutifs sur un même "blanc". Ce processus "nettoie" progressivement la ligne analytique.

Ces conditions particulières de dosage de traces rendent difficile, compte tenu aussi de la nécessité d'étalonnages fréquents (tous les 5 échantillons environ), de réaliser plus 25 analyses par jour.

5.5.5. Domaine d'application

Du fait de l'ajustement possible du volume d'échantillon analysé, la gamme des concentrations mesurables au dessus de la limite de détection mesurable est très étendue. Dans le cas de la détermination du mercure total dissous, pour les eaux très concentrées en matière organique dissoute on peut être amené à augmenter la quantité de solution de BrCl (le maintien de la coloration jaune est un critère d'une

quantité suffisante de BrCl) à ajouter à l'échantillon. De plus, un temps de réaction du BrCl supérieur à une heure peut s'avérer nécessaire dans certains cas.

6. DOSAGE DU METHYLMERCURE DISSOUS

6.1. Principe

Le dosage du diméthylmercure, espèce volatile, consiste en un simple barbotage de l'échantillon par un courant d'hélium et un piégeage des espèces volatiles sur une colonne chromatographique dans l'azote liquide. La colonne est ensuite réchauffée, et les composés volatils (Hg° et DMHg°) libérés sont quantifiés en SFA (ex., Bloom, 1989). Différentes méthodes de dosage du monométhylmercure (MMHg) dans les eaux ont été passées en revue par Horvat (1996). Celles dont la sensibilité et l'obtention de blancs suffisamment bas permettent une application au dosage du MMHg dans les eaux marine font appel à la formation de composés alkylés ou d'hydrures (ex., Bloom, 1989; Tseng *et al.*, 1998). Dans le premier groupe les méthodes basées sur l'éthylation, utilisées pour la détermination du MMHg dans les matrices biologiques et les sédiments (ex., Cossa *et al.*, 2002), présentent l'inconvénient d'une interférence avec les chlorures et donc de nécessiter une extraction préalable. C'est pourquoi la méthode par hydruration présentée ici a été choisie. Elle permet d'atteindre des seuils de détection très faibles ($< 5\text{pg L}^{-1}$), mais n'est applicable qu'à des eaux de mer à faible teneurs en matière organique dissoute. Dans le cas d'eau riches en matière organique on adapte la méthode d'éthylation après extraction par solvant organique, telle que décrite dans un précédent fascicule (Cossa *et al.*, 2002).

Les hydrures volatils de métaux sont connus pour être formés par addition de tétrahydroborure de sodium (NaBH_4). Cette volatilité est utilisée comme technique de préconcentration et de séparation.

Les réactions mises en oeuvre sont les suivantes :



En 1998, Tseng *et al.* ont proposé un protocole permettant une récupération quantitative des hydrures formés. La méthode de dosage de méthylmercure proposée se compose de différentes étapes : (1) la formation d'hydrures volatils avec NaBH_4 , (2) leur préconcentration par cryogénie (-196°C), (3) leur séparation par chromatographie gazeuse, et (4) leur détection par spectrométrie d'absorption

atomique (SAA), ou fluorescence atomique (SFA) ou encore par spectrométrie de masse après ionisation par plasma d'argon (ICPMS). Nous avons choisi la SFA pour sa sensibilité et son faible coût. Ainsi les hydrures formés sont concentrés puis séparés par chromatographie cryogénique avant d'être atomisés (800°C) et entraînés sous forme de vapeur par un courant d'hélium jusqu'à un détecteur.

Les modifications apportées à la méthode de Tseng *et al.* sont minimales, mais ont permis une amélioration du seuil de détection d'un facteur 20. Il s'agit de la réduction et stabilisation du blanc par l'utilisation d'une quantité minimale de réactifs et d'un détecteur de SFA très sensible (détection absolue de 0,1 à 0,3 pg de Hg).

Le schéma conceptuel du dosage et le dispositif analytique sont décrits respectivement sur les figures 4 et 5.

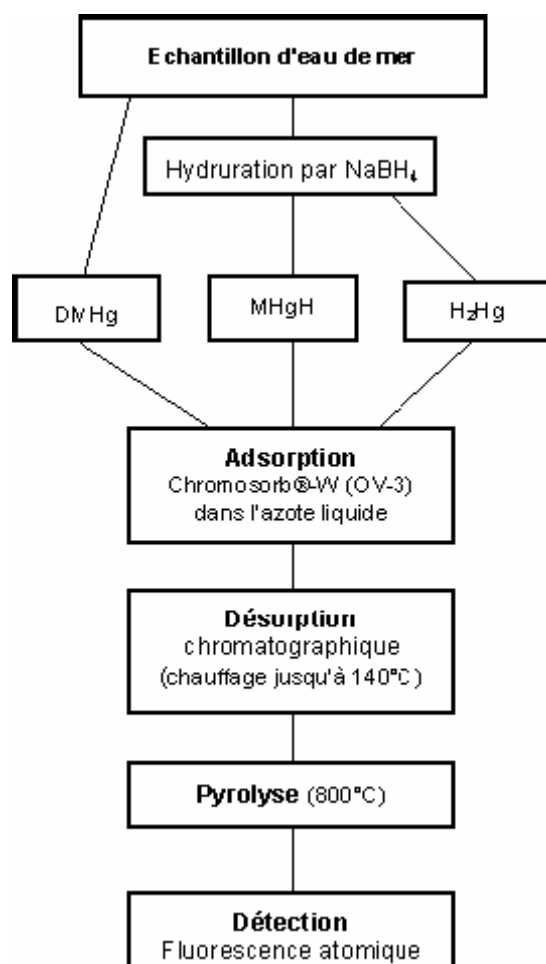


Figure 4. Diagramme analytique de dosage du méthylmercure dans l'eau de mer

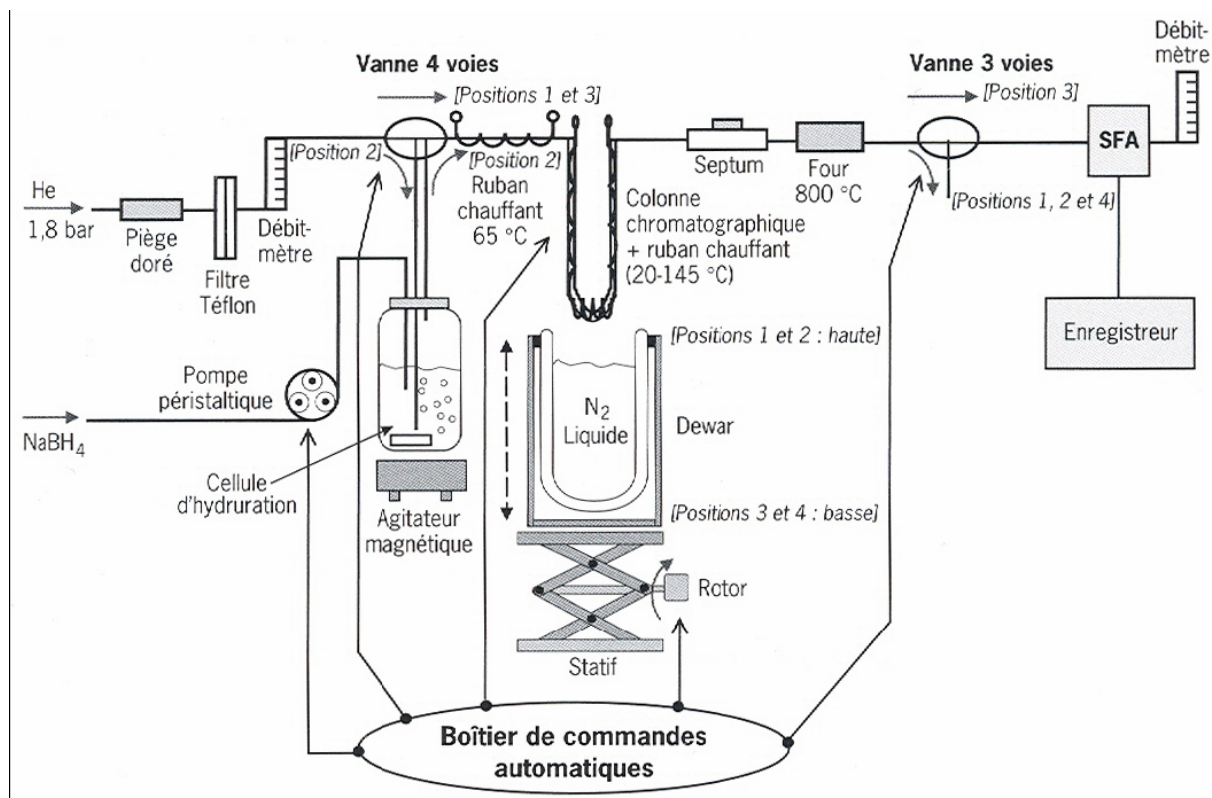


Figure 5. Schéma du montage analytique du dosage du méthylmercure dans l'eau de mer

6.2. Système analytique

Le système analytique est décrit sur la figure 5. Il comprend une ligne d'hélium constituée de tube téflon (PFA) qui traverse successivement :

- un dispositif de purification du gaz vecteur comprenant un piège de sable doré et un filtre téflon (Vacu-Gard L3749, Whatman),
- un débitmètre (type Aalborg ou Platon),
- une électro-vanne 4-voies qui permet d'orienter l'argon soit vers une cellule d'hydruration en verre borosilicaté de 250 mL, décontaminé à 450°C, puis silanisé (5% DMDCS dans le toluène), soit directement vers la colonne chromatographique constituée d'un tube en U en verre borosilicaté silanisé (\varnothing ext. 6 mm et \varnothing int. 4 mm) et remplie de Chromosorb WAW-DMCS (60/80 mesh imprégné de 15% d'OV-3); une résistance de 20 Ω en Ni-Cr, alimentée sous 24 volts, enroulée autour de la colonne permet d'atteindre 145 °C (la fréquence de sa mise sous tension étant programmable sur l'automate),
- un porte septum,

- un four à pyrolyse à une température de 800°C constitué de laine de quartz dans un tube en quartz de 10 cm de long et 0,8 cm de diamètre intérieur.
- une électro-vanne 3-voies permettant l'isolation du SFA,
- un détecteur par fluorescence atomique et un système d'acquisition de données sur un PC (ou un enregistreur).
- un débitmètre en sortie de SFA permettant la régulation du débit d'hélium à 35 et 30 mL⁻¹ pour des températures respectives de la colonne chromatographique de 30 et 145 °C.

Une pompe péristaltique (type Ismatec) permet l'introduction de la solution de borohydrure de sodium. Un boîtier d'automatisme commande les vannes, la pompe péristaltique, le moteur du statif et le chauffage de la résistance.

Tous les tuyaux sont en téflon (PFA) ainsi que les raccords (PTFE). Les connections entre les différentes parties du circuit doivent être aussi courtes que possible pour éviter les volumes morts. Le raccord entre la sortie de la colonne et l'entrée du dernier four est enveloppée dans une résistance chauffante à 65°C afin d'éviter les condensations de mercure élémentaire sur des "points froids" (Figure 5).

6.3. Procédure analytique

L'échantillon aqueux est placé dans la cellule d'hydruration (Figure 5). L'hélium qui sert de gaz vecteur est, à la sortie de la bonbonne, sous 1,8 bar et est purifié grâce à un piège de sable doré qui amalgame les traces de Hg présentes dans le gaz et à un filtre téflon. La vanne 4 voies permet au flux d'hélium soit de traverser directement la colonne chromatographique immergée dans l'azote liquide, soit de barboter à travers l'échantillon (débit 1000 mL min⁻¹) où est introduit la solution de NaBH₄ à l'aide d'une pompe péristaltique sous un débit de 0,35 mL min⁻¹, pendant 5 minutes. Le taux d'hydruration est identique à pH naturel ou à pH 2. Le choix du pH est fonction du type de conservation de l'échantillon. Si l'analyse peut se faire rapidement après le prélèvement, il est préférable de travailler à pH naturel. Les hydrures formés sont entraînés par l'hélium et piégés sur la colonne dans un bain d'azote liquide. Après avoir purgé le circuit par un courant d'hélium pour chasser le dihydrogène qui a pu se former lors de l'ajout de NaBH₄, la colonne est sortie de son bain d'azote et réchauffée progressivement jusqu'à atteindre 145 °C. Les hydrures sont exclus de la colonne à une température inférieure à 30 °C, la vapeur d'eau piégée est expulsée à une température nettement supérieure ; une vanne 3 voies évacue à l'air libre le flux d'hélium afin que la vapeur d'eau n'atteigne pas le détecteur

de fluorescence. Le débit d'hélium pendant la chromatographie passe de 35 mL min⁻¹ lorsque la colonne est froide jusqu'à 30 mL min⁻¹ lorsque la température atteint 140°C. L'identification des pics est réalisée d'après leur temps de rétention. Dans les conditions décrites ci-dessus, les temps de rétention respectifs du mercure inorganique et du monométhylmercure sont de 1 min 50 s et 3 min après le début du chauffage de la colonne (Figure 6).

Une courbe d'étalonnage est tracée chaque jour à partir d'ajouts de MMHg dans 200 mL d'eau Milli-Q. On a pu vérifier la linéarité de la courbe jusqu'à 500 pg L⁻¹, ainsi que l'identité des facteurs de réponse respectifs des eaux douces et des eaux de mer. L'estimation du rendement d'hydruration peut être réalisée en comparant l'aire du pic obtenue par ajout d'une quantité connue de MMHg en solution à l'aire de pic obtenue par injection d'une quantité équivalente de mercure gazeux (Hg₀) au niveau du septum (Figure 5).

Les blancs doivent être vérifiés régulièrement ; ils sont souvent négligeables. Les blancs déterminés à partir du dosage du MMHg dans 200 mL d'eau Milli-Q donnent des valeurs de l'ordre du picogramme de MMHg par litre. Ces traces proviennent en partie de l'eau Milli-Q, en partie de la solution de NaBH₄ (on détermine cette proportion en doublant la quantité de réactif utilisée). Lors du calcul des concentrations la partie du blanc due à l'eau Milli-Q n'est pas déduite des mesures.

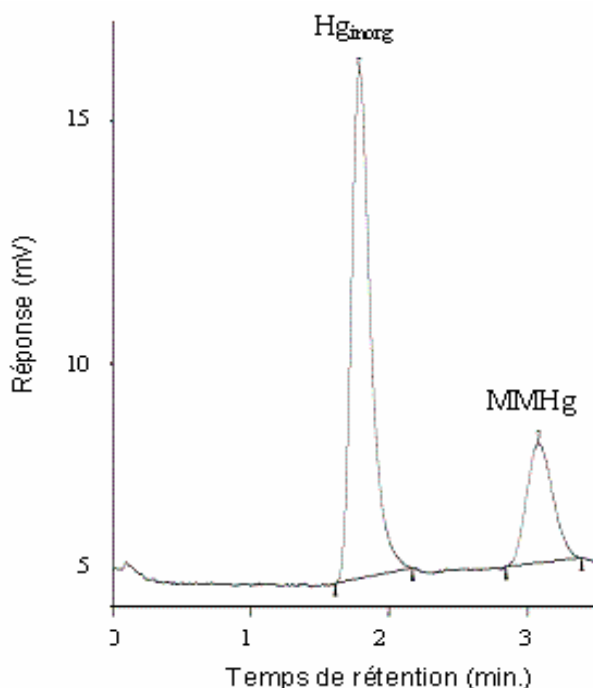


Figure 6. Chromatogramme typique pour une quantité de MMHg de 20 pg.

6.4. Séquences analytiques

L'arrivée d'hélium est maintenue ouverte en permanence. L'appareillage semi-automatique utilisé à l'Ifremer est piloté par un boîtier de commandes (Figure 5) développé expressément par la société CREA-Automatisme (crea.automatisme@wanadoo.fr). Avant de procéder à des analyses, il convient de stabiliser le détecteur pendant une heure environ.

6.4.1. Phase 1 : Refroidissement de la colonne (durée 1 min)

La colonne est plongée dans l'azote liquide. La vanne 4 voies dirige l'hélium directement vers la colonne (Position 1, figure 5) à raison de 1000 mL min^{-1} tandis qu'en sortie de four les effluents sont rejetés dans l'atmosphère grâce à la vanne 3 voies. Pendant ce temps, 200 mL d'échantillon sont introduits dans la cellule d'hydruration qui est ensuite mise en circuit.

6.4.2. Phase 2 : Formation d'hydrures (durée 5 min)

La solution de NaBH_4 à 1% est introduite dans l'échantillon avec un débit de $0,35 \text{ mL min}^{-1}$ pendant 5 min sous agitation magnétique. En même temps, grâce au basculement de la vanne 4 voies (Position 2, figure 5), l'hélium purge l'échantillon, entraînant ainsi les hydrures formés vers la colonne en tête de laquelle ils sont piégés.

6.4.3. Phase 3 : Complément d'extraction des hydrures de l'échantillon (durée 2 min)

Durant cette séquence, les vannes restant dans la Position 2 (Figure 5), on parachève la purge des hydrures sous flux d'hélium sans ajout de NaBH_4 .

6.4.4. Phase 4 : Elution et acquisition des données (durée 3 min 30 s)

Il s'agit de la phase d'élution des composés du mercure. Le support du vase Dewar s'abaisse provoquant la sortie de la colonne de l'azote liquide. Simultanément, le gaz vecteur est orienté directement vers la colonne chromatographique grâce à la vanne 4 voies (Position 3, figure 5), shuntant ainsi la cellule d'hydruration, et en aval, grâce à la vanne 3 voies, vers le détecteur SFA (Position 3, figure 5). Le débit d'hélium passe à 35 mL min^{-1} grâce au débitmètre placé en sortie du SFA. Après 2 minutes à température ambiante la colonne est chauffée progressivement jusqu'à 30°C . L'acquisition des données a lieu pendant cette phase.

6.4.5. Phase 5 : Séchage de la colonne (durée 6 min.)

Pendant le dégazage, l'hélium a entraîné de la vapeur d'eau qui s'est trouvée piégée sur la colonne. On élimine cette eau en portant le chauffage de la colonne à son maximum (environ 145°C), et on évacue la vapeur formée dans l'atmosphère (vanne

3 voies en position 4, figure 5). En fin de phase, le système est prêt pour une nouvelle analyse .

6.5. Contrôle de qualité des dosages

Les critères d'évaluation des performances de la méthode sont empruntés à Taylor (1987).

6.5.1. Justesse

La justesse de la méthode n'a pu être établie en raison de l'absence d'une eau de mer de référence certifiée en MMHg.

6.5.2. Précision

La répétabilité de la méthode exprimée par le coefficient de variation (défini comme le rapport de l'écart-type à la moyenne pour 6 analyses du même échantillon) varie de 15 % pour un échantillon de concentration proche de la limite de détection à 6 % pour un échantillon de 100 pg L⁻¹ ou plus.

6.5.3. Limite de détection

La limite de détection est définie comme 3,3 fois l'écart-type de la concentration d'un échantillon dont la teneur est proche de zéro (dans la pratique du présent dosage il s'agit des blancs) ; le facteur multiplicatif de 3,3 tient compte des erreurs de types I et II (Taylor, 1987). La limite de détection calculée journalièrement varie de 1 à 4 pg L⁻¹.

6.5.4. Rythme analytique

En tenant compte des blancs et de l'étalonnage, on peut analyser quotidiennement une quinzaine d'échantillons.

6.5.5. Domaine de validité

La linéarité de la réponse a été vérifiée de la limite de détection à 500 pg L⁻¹ pour des eaux de mer à faible teneur en matière organique dissoute (c'est-à-dire inférieure à environ 2 mg L⁻¹).

Dans le cas d'eau riches en matière organique on doit procéder à une extraction préalable du MMHg à pH 2 par un volume de dichlorométhane équivalent à celui de l'échantillon aqueux.

On procède à une extraction en retour par évaporation du solvant en présence de 50 mL d'eau Milli-Q. Sur cette phase aqueuse extraite on procède à un dosage du MMHg par éthylation selon la procédure décrite dans un précédent fascicule (Cossa *et al.*, 2002). En raison de l'étape d'extraction la variabilité des blancs plus élevée et la limite de détection n'est que de 10 pg L⁻¹ dans le meilleur cas.

BIBLIOGRAPHIE

- Bloom, N.S. 1989. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with atomic fluorescence detection. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **46** : 1131-1140.
- Bloom, N.S. et E.A. Crecelius. 1983. Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels. *Mar. Chem.*, **14** : 49-59.
- Boutron, C.F. 1990. A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337** : 482-491
- Chiffolleau, J.F., D. Auger et E. Chartier. 2003. *Dosage de certains métaux traces (Cd, Co, CU, Fe, Ni, Pb, Zn) dissous dans l'eau de mer par absorption atomique après extraction liquidelliquide*. Méthodes d'analyse en milieu marin. Co-édition Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. 39 pp. ISBN 2-84433-104-1.
- Cossa, D., J.M. Martin, K. Takayanagi et J. Sanjuan. 1997. The Distribution and Cycling of Mercury in the Western Mediterranean. *Deep Sea Res.*, **44** : 721-740.
- Cossa, D, M. Coquery, K. Nakhlé et D. Claisse. 2002. *Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins*. Méthodes d'analyse en milieu marin. Co-édition Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. 26 pp. ISBN 2-84433-105-X
- Fitzgerald, W.F., G.A. Gill et A.D. Hewitt. 1983. *Air/sea exchange of mercury*. In: C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.M. Burton et E.D. Goldberg (éd.), Trace metals in sea water. Édition Plenum Press, New York, pp. 297-316.
- Gill, G.A. et W.F. Fitzgerald. 1985. Mercury sampling of open ocean waters at the picomolar level. *Deep Sea Res.*, **32** : 287-297.
- Horvat, M. 1996. *Mercury analysis and speciation in environmental samples*. p. 1-31. In: Regional and Global Cycles of Mercury: Sources, Fluxes, and Mass Balances. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev éditeurs. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Howard, A.G. et P.J. Statham. 1993. *Trace inorganic analysis: philosophy and practice*. Édition John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 182 p.
- Keith, L.H. 1991. *Environmental Sampling and Analysis: A Practical Guide*. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Kramer, K.J.M. 1994. Inorganic contaminants in the water column: sampling and sampling strategy. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **57** : 179-188.

- Mason, R.P. et W.F. Fitzgerald. 1990. Alkylmercury species in the equatorial Pacific. *Nature, Lond.*, **347** : 457-459.
- Nolting, R.F. et J.T.M. Jong. 1994. Sampling and analytical methods for the determination of trace metals in surface seawater. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 57 : 189-196.
- Quémerais, B. D. Cossa, B. Rondeau, T.T. Pham et B. Fortin. 1998. Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of the St. Lawrence River. *Sci. Total Environ.*, **213** : 193-201.
- Sturgeon, R. et S. Berman. 1987. Sampling and storage of natural water for trace metals. In: *Critical reviews in analytical chemistry*. Vol. 18(3). Édition CRC Press, pp. 209-244.
- Taylor, J. K. 1987. *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis Publishers, New York, USA.
- Tseng, C.M., A. de Diego, H. Pinaly, D. Amouroux et O.F.X. Donard. 1998. Cryofocusing coupled to atomic absorption spectrometry for rapid and simple mercury speciation in environmental matrices. *J. Anal. Atom. Spectro.*, **13** : 755-764.

Série : "Les méthodes d'analyses en milieu marin"

Dosage du mercure et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins

Daniel Cossa¹,

Marina Coquery²,

Khaled Nakhlé¹ et

Didier Claisse¹

1. Institut Français de Recherche pour l'Exploitation durable de la Mer (IFREMER), BP 21105, F.44311 Nantes cedex 03

2. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), BP 2, F.60550 Verneuil-en-Halattte

Mars 2002 (CossaHg3.doc)

SOMMAIRE

Résumé

Abstract

Introduction

1. Le Prélèvement

1.1. Echantillons d'organismes marins

1.1.1. Dates et fréquences

1.1.2. Choix des organismes

1.1.3. Conditionnement et préparation des échantillons

1.2. Echantillons de sédiments

1.2.1. Stratégie d'échantillonnage

1.2.2. Prélèvement et conditionnement de l'échantillon

1.3. Lyophilisation des échantillons

1.4. Traitement et entretien du matériel et du flaconnage

1.4.1. Matériel de prélèvement

1.4.2. Matériel pour la préparation des échantillons

1.4.3. Flaconnage

2. Dosage du mercure total

2.1. Principe

2.2. Matériel et instrumentation

2.3. Réactifs

2.3.1. Eau déionisée

2.3.2. Solution diluante

2.3.3. Solution mère de mercure à 1 g.l-1

2.3.4. Solution de travail

2.4. Procédure

2.5. Calcul des concentrations

2.6. Contrôle de qualité des dosages

2.6.1. Justesse

2.6.2. Précision

2.6.3. Limite de détection

2.6.4. Rythmes analytiques

2.6.5. Domaine de validité

3. Dosage du méthylmercure dans les organismes marins

3.1. Principe

3.2. Préparation des solutions

3.2.1. Solution standard de monométhylmercure (MMHg)

3.2.2. Solution tampon acétate de sodium/acide acétique

3.2.4. Potasse méthanolique à 25%

3.2.5. Solution de tétraéthylborate de sodium (NaBEt₄) à 1 %

3.3. Extraction

3.3.1. Sédiments

3.3.2. Organismes

3.4. Ethylation et détection des dérivés alkylés du mercure

3.4.1. Description du système réactionnel

3.4.2. Protocole expérimental

3.5. Calcul des concentrations

3.6. Contrôle de qualité des dosages

3.6.1. Justesse

3.6.2. Précision

3.6.3. Limite de détection

3.6.4. Rythmes analytiques

3.6.5. Domaine de validité

Bibliographie

RESUME

Ce fascicule est consacré à la description des méthodes de prélèvement des organismes et sédiments marins, de préparation des échantillons et du dosage du mercure total (toutes espèces chimiques confondues) utilisées dans le cadre du Réseau National d'Observation de la Qualité du milieu marin (RNO) depuis 1997 et du dosage du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. Le mercure total est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique après minéralisation par voie sèche et pré-concentration par amalgamation sur un piège doré. Cette méthode semi-automatique qui permet le dosage du mercure total présent dans des échantillons solides avec un rythme analytique élevé, présente aussi l'avantage de bonnes sensibilité et un blanc extrêmement bas. Pour une prise d'essai d'environ 20 milligrammes (poids sec) la limite de détection et la reproductibilité sont respectivement de 0,007 ng.mg⁻¹ (poids sec) et meilleure que 7 %. La méthode de dosage du monométhylmercure fait appel à son isolation par éthylation et chromatographie, puis son dosage par spectrofluorimétrie atomique. L'éthylation permet un dosage spécifique du monométhylmercure et la détection par fluorescence atomique permet d'atteindre une grande sensibilité. Pour une prise d'essai de quelques dizaines de milligrammes la limite de détection est de 0,004 ng.mg⁻¹ (poids sec) et la reproductibilité de 10 %. Les justesses de ces méthodes analytiques sont évaluées systématiquement au moyen d'échantillons de référence certifiés.

ABSTRACT

The sampling, the preparation and the determination of total mercury (the whole chemical mercury species together) and monomethylmercury in biota and sediments are described. These procedures are used for the French Mussel Watch Program (Réseau National d'Observation) since 1997. The total mercury determination procedure consists of the following automatic sequences: a dry ashing of the sample, the elemental mercury amalgamation on a gold trap, and an atomic absorption spectrophotometric measurement. The method is rapid, sensitive, and reproducible with a very low blank. With a 20 milligram sample the detection limit and the reproducibility are 0.007 ng.mg⁻¹ (dry weight) and 7 % respectively. The monomethylmercury determination method consists of an ethylation and a chromatography step for the isolation of the molecule and an atomic fluorescence measurement for its quantification. For a 20 milligrams sample (dry weight), the detection limit and the reproducibility are 0.004 ng.mg⁻¹ (dry weight) and 10 % respectively. The accuracy of the techniques is assessed on a regular basis using a certified reference material.

INTRODUCTION

Le mercure est un élément métallique parmi les plus toxiques qui atteint le milieu marin de source naturelle et anthropique. La connaissance de sa répartition et de son cycle dans les différents réservoirs marins, de même que la surveillance des niveaux de contamination sont des objectifs qui ne peuvent être atteints que par l'obtention de données fiables découlant de procédures de prélèvement et d'analyse éprouvées. Nous décrivons ici les techniques et protocoles analytiques établis internationalement pour le dosage du mercure total dans les organismes et les sédiments marins, et du méthylmercure dans les organismes. Ces techniques sont appliquées en France par l'Ifremer dans le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO).

1. LE PRELEVEMENT

Nous distinguerons dans ce chapitre les prélèvements d'organismes marins des prélèvements de sédiments qui n'obéissent pas à la même stratégie d'échantillonnage. Les variations des concentrations en contaminants observées dans les organismes vivants résultent de la juxtaposition des variations des niveaux de contamination du milieu marin et des variations d'accumulation des contaminants par les organismes liées à des processus physiologiques saisonniers. Dans les sédiments déposés, bien que les variations saisonnières des flux de matière sur les fonds puissent affecter les concentrations en contaminant, les échelles temporelles impliquées dans les changements observés sont plus longues du fait du lissage des concentrations par la bioperturbation des sédiments superficiels. Aussi le suivi dans le monde vivant se fait sur une base saisonnière alors que le suivi dans les sédiments se fait sur une base pluriannuelle.

1.2. Echantillons d'organismes marins

1.1.1. Dates et fréquences

Les teneurs en contaminants des organismes marins varient en fonction des organes considérés. Dans un objectif de suivi des concentrations dans le milieu, il conviendra donc de faire les dosages toujours sur la même fraction : dosage dans la chair totale pour des organismes de petites tailles comme les mollusques ou dosage dans un organe ou tissu particulier pour organismes de plus grande taille comme les poissons (muscle ou foie par exemple). Au cours de l'année, les teneurs en contaminants chimiques des organismes marins varient, en fonction des ressources alimentaires ou de l'activité de reproduction. Le choix de la période d'échantillonnage est donc un

facteur-clé. Les lignes directrices de la surveillance internationale recommandent un échantillonnage annuel des organismes marins pendant la période de repos sexuel (Ospar, 1999). Le RNO a adopté un prélèvement trimestriel régulier, qui permet d'appréhender les variations saisonnières.

1.1.2. Choix des organismes

La surveillance de la contamination chimique des organismes marins s'appuie de préférence sur des espèces sédentaires de manière à ce que les niveaux de contamination observés soient représentatifs d'une zone géographique précise. C'est ainsi que les moules et les huîtres ont été choisies dans le cadre du RNO. L'aptitude à la bioaccumulation des contaminants chimiques par les mollusques variant au cours de leur cycle de vie avec une phase plus stable entre 2 et 3 ans, les individus prélevés constituent un lot homogène d'organismes dans leur 3ème année.

Exceptionnellement, on devra se contenter d'animaux d'âge légèrement différents de cet optimum. On conservera les mêmes caractéristiques pendant toute la durée du programme de surveillance. Quoiqu'il en soit, les mollusques doivent être adultes et non sénescents (Cossa, 1989). Sur le littoral français métropolitain, l'expérience montre que des moules de taille comprise entre 45 et 55 mm (et en aucun cas hors de la fourchette extrême de 35 à 65 mm) correspondent à la classe d'âge recherchée. En cas d'utilisation d'huîtres, celles-ci devront être dans leur troisième année.

L'échantillonnage de poissons, comme celui des mollusques, est pratiqué au même endroit d'une année sur l'autre. Cependant par chalutage la zone couverte est souvent de plusieurs centaines de mètres carrés, alors que, pour les mollusques, elle est beaucoup plus restreinte. Chez les poissons, les dosages de contaminants réalisés sur plusieurs individus de taille différentes permettent de préciser la gamme de variation des concentrations rencontrées chez une même espèce (Cossa *et al.*, 1992). Les instructions du programme international de surveillance de la Convention d'Oslo et Paris, dites lignes directrices d'OSPAR, recommandent des choix d'espèce et l'échantillonnage "stratifié" de 5 classes de taille minimum, composées de 5 individus au moins par classe de taille (Ospar, 1999).

1.1.3. Conditionnement et préparation des échantillons

Toutes les précautions doivent être prises pour éviter la contamination des échantillons sur le lieu de prélèvement et pendant le transport au laboratoire

d'analyse. Il convient notamment d'éviter les contacts avec des éléments métalliques susceptibles d'apporter une contamination supplémentaire.

Mollusques bivalves :

Un échantillon est composé d'un nombre d'individus suffisant pour produire un résultat intégrant les variations individuelles. Les lignes directrices de la surveillance internationale (Ospar, 1999) recommandent des échantillons de 50 moules ($\pm 10\%$) ou 10 huîtres ($\pm 10\%$).

Collecte : Les mollusques sont détachés de leur support un à un, en prenant soin de ne pas endommager le pied lors du sectionnement du byssus. Ils sont rincés extérieurement à l'eau de mer sur les lieux du prélèvement puis placés dans un sachet en polyéthylène et transportés jusqu'au lieu d'épuration en évitant les écarts thermiques importants. Les animaux doivent en effet rester vivants et capables d'avoir une activité normale de filtration pendant la phase d'épuration subséquente.

Épuration : Les coquillages sont épurés de manière à les débarrasser des particules non assimilées (particules présentes dans le système digestif et pseudo-fécès) afin que l'analyse ne porte que sur les teneurs en mercure des tissus des coquillages. La durée de l'épuration est de 24 h d'immersion dans un bac contenant de l'eau de mer décantée, issue de la région de prélèvement. Cette eau n'est, en effet, pas susceptible de modifier de façon perceptible les teneurs en contaminant des coquillages. On utilise des bacs d'environ 30 L en plastique incolore, les pigments pouvant constituer une source de contamination. Ces bacs, nettoyés (cf. § 1.4.2), sont pourvus d'un portoir perforé permettant d'isoler les coquillages du fond du bac où se déposent les digestions. Il est recommandé de ne pas utiliser de système de bullage pouvant introduire des contaminants dans l'eau.

Décoquillage : A l'issue de l'épuration, les mollusques sont décoquillés avec un scalpel en acier inoxydable, en évitant d'endommager le mollusque avec la lame pour limiter la perte de liquide intratissulaire. La chair est mise à égoutter sur un entonnoir de Buchner en verre pendant 30 minutes. Toutes les précautions sont prises pour éviter la contamination de l'échantillon pendant cette phase (matériel nettoyé cf. §1.4., travail sous hotte à flux laminaire si possible, port de gants en polyéthylène non poudrés). Pendant la phase d'égouttage, la chair des mollusques est protégée des contaminations par le milieu ambiant par une feuille d'aluminium qui recouvre l'entonnoir (on peut aussi travailler sous hotte à flux laminaire équipée d'un filtre dit absolu de $0,2\ \mu\text{m}$). La chair égouttée est ensuite broyée et homogénéisée au

broyeur en verre et acier inox type Virtis® avant d'être placée dans un pilulier préalablement taré, puis congelée en attendant la lyophilisation.

On relève, pour chaque échantillon, le poids humide des tissus mous, de manière à pouvoir déterminer la teneur en matière sèche après la lyophilisation, et la taille et le poids moyens des coquilles des mollusques qui entrent dans l'échantillon afin de déterminer un indice de condition moyen du lot analysé (le rapport masse des tissus mous / masse des coquille par exemple). On calculera enfin le poids moyen des coquilles du lot analysé.

Poissons :

Les poissons sont emballés individuellement dans des sacs hermétiques en polyéthylène de taille adéquate et conservés au froid, éventuellement congelés si le traitement des échantillons doit être différé de plus de quelques heures. On identifie les échantillons et on note la taille et le poids de chaque individu. Chaque poisson prélevé est disséqué sous hotte à flux laminaire équipée d'un filtre dit absolu (0,2µm). La dissection est faite sur une plaque de polyéthylène, à l'aide de scalpels en acier inoxydable et de pinces en polyéthylène. Pour les poissons plats, le poisson est placé face ventrale contre la plaque. A l'aide de pinces et du scalpel, la peau est détachée des muscles dorsaux, en prenant soin de ne pas mettre la face extérieure de la peau en contact avec le muscle mis à nu. Le muscle est ensuite prélevé, dans une zone éloignée des viscères pour éviter le risque de contamination par migration de liquides biologiques d'un organe à l'autre. L'échantillon est placé dans un pilulier en verre et congelé en attendant la lyophilisation (cf. §1.3).

1.2. Echantillons de sédiments

1.2.1. Stratégie d'échantillonnage

Dans les sédiments, deux stratégies d'échantillonnage sont possibles : prélèvement de carottes de sédiments pour étudier les variations temporelles des niveaux de contamination ou bien prélèvement de l'horizon superficiel.

Pour les carottes, en fonction des taux de sédimentations de la zone, la période étudiée sera plus ou moins longue. Dans les conditions rencontrées le plus souvent sur le littoral français, une carotte de 40 cm permet une analyse temporelle sur plus de 100 ans de dépôt. La fréquence d'échantillonnage de l'horizon superficiel comme des carottes dépend étroitement des vitesses de sédimentation et de l'intensité de la

bioperturbation. Un échantillonnage décennal est souvent suffisant par le RNO en France métropolitaine.

L'évaluation des évolutions des niveaux de contamination dans le temps sur un site se fait par prélèvement de carottes de plusieurs dizaines de centimètres de hauteur, chaque horizon présentant une image du niveau de contamination du milieu lors du dépôt de cet horizon lissée par la bioperturbation. Pour l'analyse spatiale des niveaux de contamination des sédiments superficiels, l'échantillon est prélevé dans le centimètre supérieur en chaque point. Le choix des sites de prélèvement est tributaire de la présence de sédiments fins (vases et limons) qui, par nature, peuvent piéger efficacement les contaminants chimiques.

1.2.2. Prélèvement et conditionnement de l'échantillon

Les prélèvements de sédiments peuvent se faire directement à l'aide d'une spatule en polyéthylène ou polypropylène sur l'estran découvert à basse mer ou nécessiter des moyens nautiques pour les zones plus au large : prélèvement à la benne Ekman à manche sous trois mètres d'eau maximum, voire mise en oeuvre de moyens lourds (portique, grue) pour l'utilisation d'une benne Shipeck ou d'un carottier-boîte Reineck (équipé de boîtes en acier inoxydable). Pour le prélèvement de sédiment en vue de l'échantillonnage de différents horizons, on utilise de préférence un carottier-boîte type Reineck qui permet un prélèvement de plusieurs dizaines de centimètres de hauteur en respectant la stratification du sédiment et l'interface benthique.

Pour chaque horizon du sédiment à échantillonner, une fraction est prélevée à l'aide d'une spatule en polyéthylène (ou polypropylène), de préférence dans la partie centrale du prélèvement qui n'a pas été en contact avec la boîte métallique du carottier qui pourrait être source de contamination. La stratégie présentée ici s'applique à des mesures dans le sédiment total, en éliminant cependant les plus grosses particules (coquilles, graviers, etc.) dès l'échantillonnage. L'échantillon prélevé est placé dans un pilulier en polystyrène cristal, emballé individuellement dans un sac en polyéthylène et congelé en attendant la lyophilisation.

Le port des gants en polyéthylène ou vinyl non poudrés est indispensable lors des manipulations des échantillons. Après chaque prélèvement, les spatules sont rincées à l'eau Milli-Q® et stockées dans un sachet en polyéthylène.

Afin d'être pleinement exploitables, les résultats des analyses de contaminants métalliques doivent être accompagnés d'un certain nombre de paramètres :

granulométrie (au moins évaluation de la proportion de particules de taille inférieure à 63µm), teneur en eau, en aluminium, en manganèse, en fer, en lithium, en carbone organique total, en carbonates.

Le dosage de l'aluminium, du manganèse, du fer, et du lithium peut se faire sur le même échantillon que celui qui a été prélevé pour l'analyse du mercure. En revanche, des échantillons complémentaires doivent être collectés, respectivement, pour l'analyse granulométrique (environ 50 g) et pour l'évaluation de la teneur en eau (20 g suffisent). Les piluliers contenant ces échantillons sont conservés au frais mais non congelés. Les piluliers utilisés pour l'évaluation de la teneur en eau ont été préalablement tarés (précision au mg). Le dosage du carbone organique nécessite certaines précautions comme celles requises pour le dosage des contaminants organiques : l'échantillon est prélevé à la spatule en acier inoxydable, stocké dans un pilulier en verre et congelé jusqu'à l'analyse. Le dosage des carbonates ne nécessite pas de précautions particulières et peut être fait sur le même échantillon que celui qui sert au dosage du carbone organique.

1.3. Lyophilisation des échantillons

Pour les organismes marins comme pour les sédiments, les analyses sont réalisées sur des échantillons secs et les résultats sont exprimés par rapport au poids sec. La lyophilisation est le meilleur moyen d'obtenir rapidement des échantillons rigoureusement secs, et dès lors faciles à conserver à moindre coût. Cette méthode de séchage offre de bonnes garanties de conservation de l'échantillon à condition de prendre les précautions nécessaires pour éviter toute contamination dans l'appareil et de stocker les échantillons lyophilisés à l'abri de l'humidité.

Les conditions de lyophilisation (durée notamment) dépendent de l'appareil. La présence d'un système de chauffage des échantillons qui facilite l'évaporation de l'eau permet d'accélérer le processus. Il faut s'assurer alors que les échantillons ne sont pas portés à une température supérieure à 14°C. Après lyophilisation complète, les piluliers sont rapidement refermés pour éviter contamination et reprise d'humidité. Ils se conservent alors dans un endroit sec, à température ambiante et à l'abri de la lumière.

1.4. Traitement et entretien du matériel et du flaconnage

1.4.1. Matériel de prélèvement

Tout matériel de prélèvement utilisé sur le terrain ou en laboratoire doit être maintenu en bon état de fonctionnement et de propreté et ne doit pas présenter de trace de corrosion. Il doit être manipulé et stocké avec les précautions nécessaires pour éviter la contamination : éviter le contact des mains sur le matériel de prélèvement, protéger le matériel contre les poussières et les graisses entre deux utilisations (emballage dans des sacs en polyéthylène). En cours d'utilisation et entre chaque échantillon, le gros matériel, tel le carottier, est rincé à l'eau de mer prélevée directement sur le site. Le petit matériel (entonnoirs, couteaux, spatules, scalpels, etc.) est rincé à l'eau du robinet puis à l'eau MilliQ®. A la fin de chaque campagne, le matériel de prélèvement est rincé à l'eau du robinet. Le matériel de petites dimensions (benne Ekman, boîte de carottier, etc.), après rinçage à l'eau du robinet et séchage à l'air libre, est stocké individuellement dans un sac en polyéthylène jusqu'à sa prochaine utilisation.

1.4.2. Matériel pour la préparation des échantillons

Bacs pour l'épuration des coquillages : traitement des bacs neufs

Ce traitement a pour but d'éliminer les agents chimiques de fabrication et de démoulage. Il est fait une fois pour toutes sous réserve d'une utilisation exclusive des bacs pour l'épuration des coquillages en eau claire. L'opération se compose successivement de :

- lavage au détergent pur (sans phosphates) avec une éponge douce ne rayant pas la surface ;
- rinçage à l'eau du robinet ;
- trempage dans une solution d'acide nitrique diluée (HNO_3 dilué à 2%) pendant 4 jours. Les bacs et leurs portoirs ajourés, sont remplis jusqu'au bord de la solution acide et recouverts de leur couvercle.
- rinçage à l'eau MilliQ®. Egouttage, sans essuyer.
- stockage des bacs fermés, avec les portoirs à l'intérieur.
- Les bidons en polyéthylène servant au transport de l'eau d'épuration sont traités de la même façon avant la première utilisation.

Entretien courant

Les bacs et jerricans sont réservés à l'épuration des coquillages. Avant chaque utilisation les jerricans doivent être rincés une fois avec un peu d'eau de mer avant remplissage.

A la fin de la phase d'épuration, les bacs sont vidés, rincés sommairement si nécessaire avec un peu d'eau de mer. Ils doivent être égouttés rapidement et stockés fermés et ne doivent jamais être lavés avec un détergent ou tout autre produit. L'eau de mer utilisée pour l'épuration suffit à en assurer la propreté, sans risque de contamination.

1.4.3. Flaconnage

Flaconnage pour les échantillons d'organismes marins

Les piluliers en verre sont pourvus de couvercle en plastique. Les couvercles sont rincés à l'eau du robinet puis à l'eau Milli-Q®. Ils sont alors séchés à l'étuve dans des sachets plastiques ouverts puis stockés secs dans les sachets fermés en attendant que les piluliers soient disponibles. Les piluliers neufs sont d'abord lavés avec un détergent pur (sans phosphates), abondamment rincés à l'eau du robinet puis à l'eau MilliQ®. Ils sont alors passés au four pendant 8 heures à 450°C. Après refroidissement (sans les sortir du four), ils sont rebouchés avec les couvercles plastiques et stockés jusqu'à utilisation.

Flaconnage pour les échantillons de sédiments

Les piluliers et leur couvercle sont en plastique (polystyrène crystal). Les couvercles sont de préférence en plastique blanc pour éviter les risques de contamination par les pigments des plastiques. Ils subissent avant usage :

- un lavage avec un détergent pur (sans phosphates);
- un traitement acide par immersion dans une solution d'acide nitrique diluée (HNO_3 de qualité "pour analyse" dilué à 10%), 5 jours à température ambiante ou 3 jours à 40°C.
- un rinçage abondant à l'eau MilliQ®.

Les piluliers secs sont conservés en sacs en polyéthylène jusqu'à utilisation.

2. DOSAGE DU MERCURE TOTAL

La méthode décrite ici est utilisée pour le dosage du mercure total dans les huîtres, les moules et les sédiments analysés dans le cadre du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO) depuis 1997. Elle remplace la méthode Sanjuan et Cossa (1993) qui a été utilisée à partir d'octobre 1992 et qui consistait en l'automatisation de la méthode utilisée précédemment (Thibaud, 1986). Il s'agit d'une méthode semi-automatique qui permet le dosage du mercure total présent dans des échantillons solides de tissus d'organismes ou de sédiment avec

un rythme analytique élevé. Pour une prise d'essai de 20 milligrammes environ la limite de détection et la reproductibilité sont respectivement de 0,007 ng mg⁻¹ (poids sec), et meilleure que 7 %. La justesse est évaluée systématiquement au moyen d'échantillons de référence certifiés.

2.1. Principe

Après calcination, on procède à la volatilisation du mercure présent dans un échantillon solide. Le mercure élémentaire formé est entraîné sous forme de vapeur par un courant d'oxygène et amalgamé sur un piège de sable doré. Après chauffage du piège pour dissocier l'amalgame or-mercure formé, la vapeur de mercure est envoyée dans la cellule d'un spectrophotomètre d'absorption atomique où elle est quantifiée. L'appareil utilisé est construit par la firme ALTEC sous le nom de AMA-254®. Cette technique présente l'avantage d'une grande rapidité, de bonnes sensibilité et reproductibilité et un blanc extrêmement bas puisque aucun réactif chimique n'est utilisé pour la minéralisation.

2.2. Matériel et instrumentation

L'appareil utilisé est conçu pour la mesure directe du mercure dans un échantillon solide ou liquide de petit volume sans aucun traitement chimique préalable. Il est piloté par un microordinateur équipé d'un logiciel dédié. L'appareil, un spectrophotomètre d'absorption atomique, est présenté sur la figure 1 et sa description sur la figure 2.



Figure 1. Analyseur de vapeur froide de mercure AMA-254® (Altec)

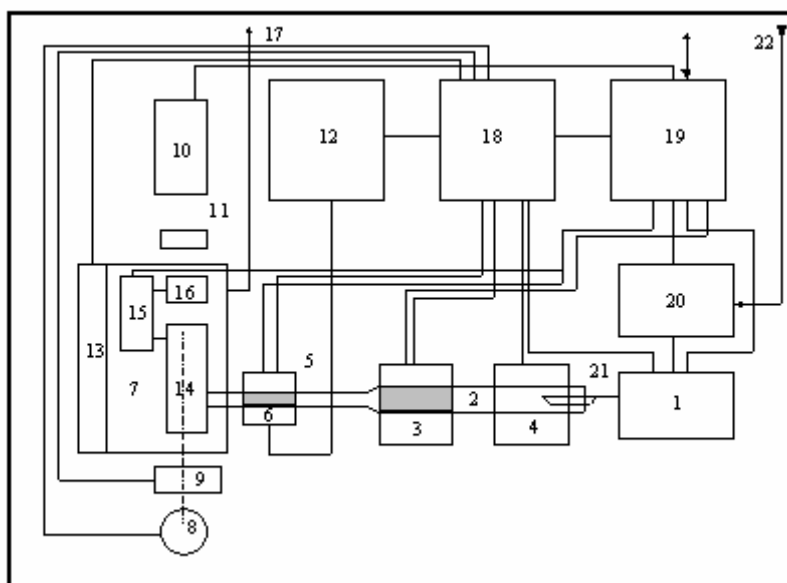


Figure 2. Schéma de fonctionnement de l'analyseur AMA-254®

Système d'introduction automatique de l'échantillon Source 1: 12: électrique

2: Tube catalytique 13: Chauffage des cellules optiques

3: Four catalytique (900 °C) 14: Grande cellule optique

4: Four de décomposition (750 °C) 15: Cuve de transfert

5: Amalgameur (piège de sable doré) 16: Petite cellule optique

6: Four du piège doré 17: Evacuation des gaz

7: Support des cellules optiques 18: Source électrique

8: Lampe au mercure 19: Electronique et interface-PC

9: Obturateur 20: Régulateur du débit d'oxygène

10: Photomultiplicateur 21: Nacelle porte échantillon

11: Filtre interférentiel 22: Entrée d'oxygène

2.3. Réactifs

2.3.1. Eau déionisée

L'eau déionisée utilisée est obtenue à partir d'un système Milli-Q®. Cette eau contient moins de 0,5 ng de mercure par litre.

2.3.2. Solution diluante

Toutes les solutions de mercure sont préparées en utilisant une solution diluante qui permet une stabilisation du mercure. Cette solution, qui constitue en outre le zéro de la gamme d'étalonnage, contient 10 ml d'HNO₃ concentré (Merck, SupraPur) et 4 ml de K₂Cr₂O₇ à 10 % (p/v) et une quantité d'eau déionisée suffisante pour 1 litre.

2.3.3. Solution mère de mercure à 1 g.l⁻¹

A une solution concentrée (Merck) contenant 1,000 ± 0,002 g de mercure on ajoute une quantité suffisante de solution diluante pour un litre. Dans un flacon en Téflon (FEP) fermé hermétiquement à la pince multiprise, cette solution se conserve plus d'un an à l'abri de la lumière.

2.3.4. Solution de travail

A partir de la solution mère on prépare, par dilutions successives au moyen de la solution diluante, une solution de travail (ST) de concentration 0,5 mg.l⁻¹. La gamme étalon comporte six (6) points :

- 1^{er} point : 2,5 ng Hg, c'est à dire 5 µl de la ST
- 2^{ème} point : 5,0 ng Hg, c'est-à-dire 10 µl de la ST
- 3^{ème} point : 7,5 ng Hg, c'est-à-dire 15 µl de la ST
- 4^{ème} point : 10,0 ng Hg, c'est-à-dire 20 µl de la ST
- 5^{ème} point : 12,5 ng Hg, c'est-à-dire 25 µl de la ST
- 6^{ème} point : 15,0 ng Hg, c'est-à-dire 30 µl de la ST.

De manière générale la partie linéaire de la courbe d'étalonnage correspond à des absorbances inférieures à 0,3 correspondant le plus souvent à des quantités de mercure inférieures à 12,5 ng. Toutefois, pour des absorbances plus élevées le mode de calcul de la concentration corrige ce manque de linéarité. La stabilité de calibration du détecteur AMA-254® est grande. La gamme d'étalonnage est valide pour des semaines voire plus. Il est toutefois nécessaire de procéder à une vérification de la pente de la courbe d'étalonnage en vérifiant seulement un ou deux points de la gamme et d'utiliser des matériaux de référence certifiés lors de chaque série de mesures.

2.4. Procédure

Environ 10 à 30 mg d'échantillon lyophilisé sont pesés exactement ($\pm 0,05$ mg) dans une cuvette en nickel spécialement conçue à cet effet (21, figure 2). La masse nominale en mg est fournie au logiciel qui pilote l'appareil et effectue les calculs. La cuvette a été préalablement chauffée à 600°C pour nettoyage. Déposée sur son portoir, cette cuvette (21) est introduite automatiquement dans le four de l'appareil (4) par un système automatique (1), lors de la mise en marche de la séquence analytique. L'appareil procède ensuite automatiquement. Dans le four (4), l'échantillon est porté progressivement à 550 °C. Les produits de décomposition, incluant le mercure, sont entraînés par un flux d'oxygène au travers d'un tube « catalytique » (2) contenant un produit solide de composition inconnue de l'utilisateur (brevet). Les oxydes de soufre et d'azote y sont piégés. Le mercure sous forme élémentaire (Hg°) s'en échappe pour atteindre le piège doré (5) sur lequel il s'amalgame. Les autres gaz entraînés par le flux d'oxygène sont expulsés de l'appareil après passage sur une cartouche de charbon activé (17).

Le piège et la cellule de mesure sont maintenus à 120 °C pour éviter une éventuelle condensation du mercure ou de la vapeur d'eau (6 et 13). Le mercure amalgamé est ensuite libéré par brusque chauffage du piège doré (5 et 6) jusqu'à 550 °C ; la vapeur de Hg° ainsi libérée est entraînée par le flux d'oxygène vers les cellules d'absorption atomique (14-16) pour y être quantifiée à une longueur d'onde de 254 nm (10). Il est absolument nécessaire que tout le matériel métallique utilisé durant les analyses (cuvettes en nickel, pinces permettant la saisie des cuvettes, etc.) soit calciné à 550 °C immédiatement avant usage afin de minimiser les sources de contamination.

2.5. Calcul des concentrations

Au cours des analyses l'ordinateur calcule les quantités de mercure présent dans l'échantillon à partir des absorbances en se rapportant à la courbe d'étalonnage. Les résultats sont rapportés en absorbance, en quantité (ng) et en concentration de mercure par unité de masse d'échantillon (mg.kg⁻¹). Bien que le logiciel procède à une correction de linéarité, on s'efforce de choisir les masses d'échantillons permettant de travailler dans la zone de linéarité. L'absorbance du blanc (réponse de l'appareil avec une cuvette de Ni vide) est retranchée automatiquement.

2.6. Contrôle de qualité des dosages

Les critères d'évaluation des performances de la méthode sont empruntés à Taylor (1987). Les valeurs utilisées pour les calculs des performances ci-dessous ont été obtenues entre novembre 2000 et avril 2001.

2.6.1. Justesse

La justesse de la méthode a été établie à partir d'échantillons de référence certifiés de tissu d'organismes ou de sédiments marins produits par le Conseil National de Recherches-Canada (DORM-1 et DORM-2, MESS-2) et l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA-142). Le DORM est un muscle de poisson, le MESS un sédiment marin et l'IAEA-142 un tissu de moule. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

	MESS-2	IAEA-142	DORM-1	DORM-2
Valeur certifiée	0,092 ± 0,009	0,126 ± 0,016	0,798 ± 0,074	4,36 ± 0,26
Valeur trouvée	0,089 ± 0,001	0,120 ± 0,006	0,854 ± 0,013	4,41 ± 0,04

Tableau 1. Moyennes et intervalles de confiance à 95 % pour les valeurs trouvées et les valeurs certifiées (mg.kg⁻¹p.s.) ; n = 6.

2.6.2. Précision

La répétabilité de la méthode exprimée par le coefficient de variation (défini comme le rapport de l'écart-type à la moyenne) varie avec les concentrations moyennes. Elle est de 1 % pour un échantillon concentré (4,36 mg.kg⁻¹), le matériau de référence certifié DORM-2 et de 7 % pour un échantillon de plus faible concentration (0,126 mg.kg⁻¹), le matériau de référence certifié IAEA-142. Ces valeurs ont été obtenues pour des prise d'essai d'environ 20 mg (poids sec) et pour 6 replicats.

2.6.3. Limite de détection

La limite de détection est définie comme 3,29 fois l'écart-type de la concentration d'un échantillon dont la teneur est proche de zéro (dans la pratique du présent dosage il s'agit des blancs) ; le facteur multiplicatif de 3,29 tient compte des erreurs de types I et II (Taylor, 1987). La limite de détection calculée journalièrement varie de 0,004 à 0,015 mg.kg⁻¹ (pour un échantillon de 20 mg en poids sec). Elle est en moyenne de 0,007 mg.kg⁻¹.

2.6.4. Rythme analytique

Compte tenu de l'absence de minéralisation des échantillons et du processus d'assurance de qualité, on évalue à 60 le nombre quotidien d'analyses, incluant les échantillons, les blancs et les échantillons de référence certifiés.

3. DOSAGE DU METHYLMERCURE DANS LES ORGANISMES ET LES SEDIMENTS MARINS

3.1. Principe (Figure 3)

Après solubilisation de l'échantillon en milieu alcalin (organismes) ou acide (sédiments), on procède à l'éthylation du monométhylmercure (MMHg) en solution par du tétraéthylborate de sodium (NaBEt₄). L'éthylméthylmercure (MHgEt) formé, ainsi que le diéthylmercure formé par éthylation du mercure inorganique ((Et)₂Hg), étant volatils, sont alors entraînés par un courant d'azote et piégés sur un support adsorbant (Tenax®). Les dérivés volatils du mercure sont ensuite désorbés du

Tenax® par chauffage, puis séparés par chromatographie en phase gazeuse, pyrolysés et enfin détectés par fluorescence atomique.

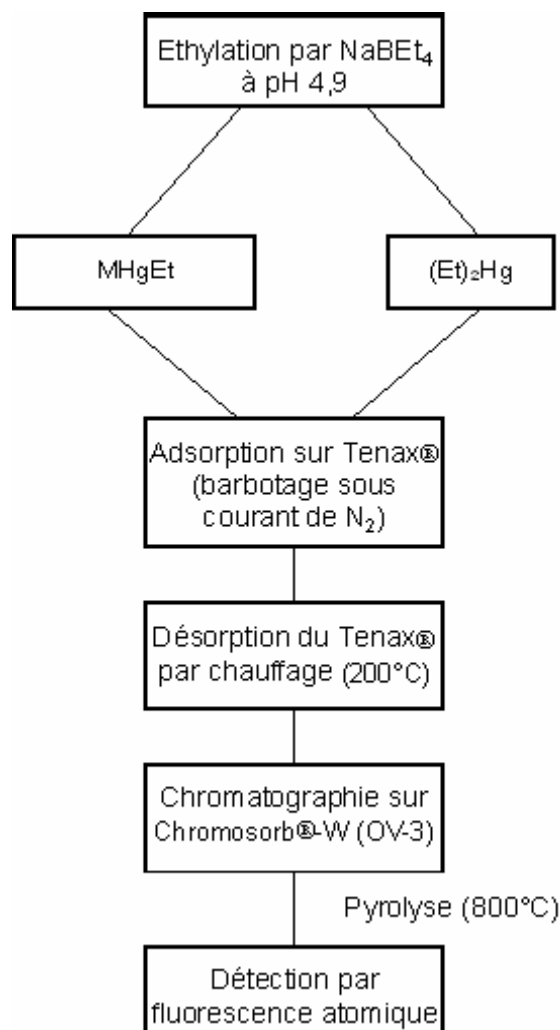


Figure 3. Schéma des séquences analytiques pour le dosage du méthylmercure (MMHg)

3.2. Préparation des solutions

3.2.1. Solution standard de monométhylmercure (MMHg)

Solution mère de concentration 1 g.l⁻¹ en MMHg

Cette solution est préparée par dissolution de 0,1252 g de chlorure de méthylmercure dans de l'isopropanol, le tout étant porté à un volume final de 100 ml.

Solution de travail de concentration 1 µg.l⁻¹ en MMHg

La solution à 1 g.l⁻¹ est diluée successivement au 1/100^{ème} dans une solution aqueuse de HCl à 0,5 % afin d'obtenir une solution à 1 ng.ml⁻¹. Cette solution doit être conservée au réfrigérateur. Afin d'évaluer la variation de la concentration en MMHg

de ce standard, il est recommandé de mesurer la concentration en mercure total et mercure inorganique tous les mois ; la différence entre ces deux dosages constitue la concentration en MMHg.

2.3.2. Solution tampon acétate de sodium/acide acétique

Pour que la réaction d'éthylation se déroule dans les meilleures conditions, le pH du milieu doit être de 4,9. On ajuste donc le pH par une solution tampon d'acétate de sodium 2M que l'on prépare de la manière suivante: dans un flacon en téflon de 250 ml, on pèse 41 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (Suprapur®, Merck) puis 31,8 g d'acide acétique glacial (pour analyse®, Merck) ; on complète à 250 ml avec de l'eau MilliQ®. Cette solution, stockée à l'abri de la lumière et à +4°C, peut être gardée plusieurs mois.

3.2.4. Potasse méthanolique à 25%

On pèse dans un flacon en téflon d'un litre 250 g d'hydroxyde de potassium (pour analyse, Merck) et on complète à 1 litre avec du méthanol (Atrasol®). La dissolution est très exothermique, il est donc recommandé d'utiliser un bain de glace. Cette solution peut être conservée plusieurs mois si elle est maintenue dans l'obscurité.

3.2.5. Solution de tétraéthylborate de sodium (NaBEt_4) à 1 %

Le NaBEt_4 solide s'oxyde très facilement au contact de l'air, il est de plus inflammable. Sa mise en solution doit donc être rapide et se faire sous atmosphère d'azote. Cette opération est menée dans une boîte à gants.

On prépare d'abord, une solution de KOH à 2 % (2 g dans 100 ml d'eau MilliQ®), qui servira de solution diluante. Ensuite, sous boîte à gants, on fait barboter de l'azote dans la solution.

Ensuite on dissout un gramme de NaBEt_4 (Strem Chemicals) dans un flacon dans 100 ml de solution diluante. On transvase rapidement cette solution dans des flacons en téflon de 10 ou 30 ml sans les remplir, puis on les ferme hermétiquement. Ils sont conservés au congélateur (-18 °C) jusqu'à utilisation. Un flacon neuf sera utilisé pour chaque série d'analyse.

3.3. Extraction du MMHg

3.3.1. Sédiments

La méthode d'extraction du MMHg est inspirée de celle de Baeyens *et al.* (1999) modifiée par Leemakers *et al.* (2001). Dans des tubes à centrifuger Oak-Ridge en téflon de 37 mL (PFA à bouchon à vis en PVDF), peser exactement une prise d'essai (échantillon lyophilisé) d'environ 200 mg. Ajouter 8 mL de HNO_3 4M (Suprapur®,

Merck). Fermer les tubes et les agiter. Laisser reposer 3 heures. On extrait ensuite deux fois par 5 mL de CH₂Cl₂ (Suprasolv®, Merck) pendant 2 heures sous agitation. Séparer les phases dans une petite ampoule en téflon (PFA) et recueillir le solvant surnageant dans une bouteille en téflon de 125 mL. Cet extrait peut se conserver 4 jours à +4 °C à l'abri de la lumière. Ajouter 60 mL d'eau MilliQ® et évaporer le solvant au bain marie à 70°C. La solution aqueuse est enfin purgée à l'azote (purifiée sans mercure) afin de se débarrasser de toutes traces de CH₂Cl₂. La solution aqueuse ne se conserve pas et doit être éthylée le jour même.

3.3.2. Organismes

Dans des tubes à centrifuger Oak-Ridge en téflon de 37 mL (PFA à bouchon à vis en PVDF), peser exactement une prise d'essai (échantillon lyophilisé) d'environ 200 mg. Ajouter 10 mL de la solution de potasse alcoolique à 25 %. Fermer les tubes et les agiter. Laisser reposer 12 heures. Les tubes fermés hermétiquement sont chauffés ensuite à 75 °C pendant 3 heures. Laisser les refroidir puis ajuster les volumes au trait de jauge (37 mL) avec du méthanol. Pour les échantillons présentant des concentrations de MMHg très faibles nécessitant l'éthylation de plus de 60 µL (voir section 3.4.2), on procèdera à une extraction de la solution de potasse alcoolique par CH₂Cl₂ avec une procédure semblable à celle utilisée pour les sédiments. La conservation d'extrait organique est de 4 jours à +4 °C à l'abri de la lumière.

3.4. Ethylation et détection des dérivés alkylés du mercure

L'éthylation du mercure et du méthylmercure permet de les isoler de leur matrice par entraînement gazeux, en raison de la volatilité des composés formés, avant de les séparer par chromatographie. Ils sont ensuite détectés par fluorescence atomique. Cette méthode est adaptée des travaux de Liang *et al.* (1994).

3.4.1. Description du système réactionnel

Le système d'éthylation est représenté sur la figure 4. Le circuit comprend des éléments en téflon et verre borosilicaté et en quartz. Le matériel en verre présentant des sites de fixation pour le mercure est préalablement silanisé (5 % DMDCS dans le toluène: Sylon CT, Supelco).

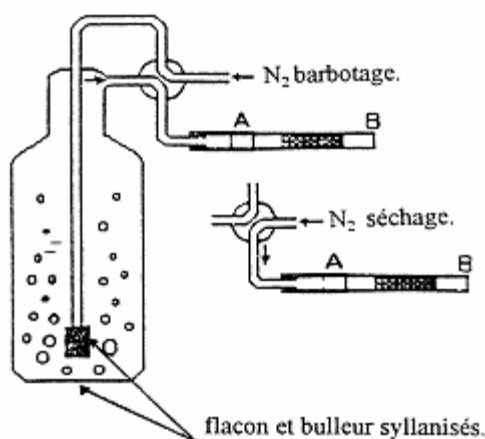


Figure 4. Système d'éthylation

Pour préparer un piège de Tenax®, introduire d'abord un tampon de laine de quartz silanisée dans une colonne de quartz silanisée et tasser légèrement au moyen d'un petit tube en Téflon. Y introduire environ 100 mg de Tenax® à l'aide d'un petit entonnoir. Finir en maintenant le tout par un autre morceau de laine de quartz (Figure 5).

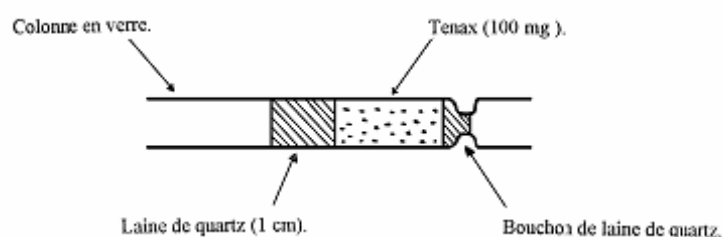


Figure 5. Piège de Tenax® pour l'adsorption des composés éthylés volatils

3.4.2. Protocole expérimental

Avant de procéder à des analyses il convient lors de la mise en route de procéder à une décontamination de l'appareillage.

Mise en route du système chromatographique (Figure 6)

On chauffe le four à 800°C et on ouvre l'arrivée d'argon, dont le débit doit rester à 35 mL min⁻¹. On laisse le circuit se stabiliser pendant 30 minutes. Le piège de Tenax® est alors chauffé à 200 °C jusqu'à ce que le chromatogramme obtenu soit plat.

Ethylation et adsorption sur le Tenax®

Mettre 150 ml d'eau MilliQ® dans le flacon de barbotage en verre silanisé (Figure 4) et y faire barboter le gaz (azote C, 300 ml min⁻¹) pendant environ trois minutes, puis y fixer la cartouche de Tenax®. Cette procédure permet de minimiser la valeur des blancs. Ajouter ensuite dans l'ordre, 300µl de solution tampon (pH 4,9), puis 20 à 60

μl de l'échantillon solubilisé dans la potasse alcoolique ou quelques millilitres de l'extrait évaporé, enfin 150 μl de la solution de NaBEt_4 . Refermer alors le flacon de barbotage et homogénéiser en l'agitant doucement. Recouvrir le flacon de papier aluminium afin d'éviter les réactions photochimiques. Laisser réagir pendant 15 minutes. Faire barboter ensuite 10 minutes l'azote (azote C, 300 ml min^{-1}) pour piéger les espèces éthylées volatiles sur le piège de Tenax®. Enfin, court-circuiter le barboteur au moyen de la vanne 4 voies (Figure 4) et débarrasser le Tenax® des traces d'humidité sous courant d'azote pendant 5 minutes. Les dérivés éthylés sont adsorbés à la tête du piège de Tenax® (Figure 7). On vérifie chaque jour que la stabilité de la réponse à une prise d'essai d'un matériau de référence certifié pour le MMHg. De plus, pour vérifier la stabilité du détecteur et le rendement d'éthylation; un étalon est analysé plusieurs fois au cours d'une même journée de travail. Les blancs sont évalués dans les mêmes conditions que l'échantillon en omettant bien sûr l'ajout de l'aliquote d'échantillon ; ils sont généralement négligeables. Dans le cas d'échantillons biologiques solubilisés dans la potasse alcoolique, on vérifie systématiquement l'absence d'effet de matrice en analysant des volumes différents d'échantillon. La solution de NaBEt_4 et la solution tampon sont conservées à + 4°C entre chaque utilisation.

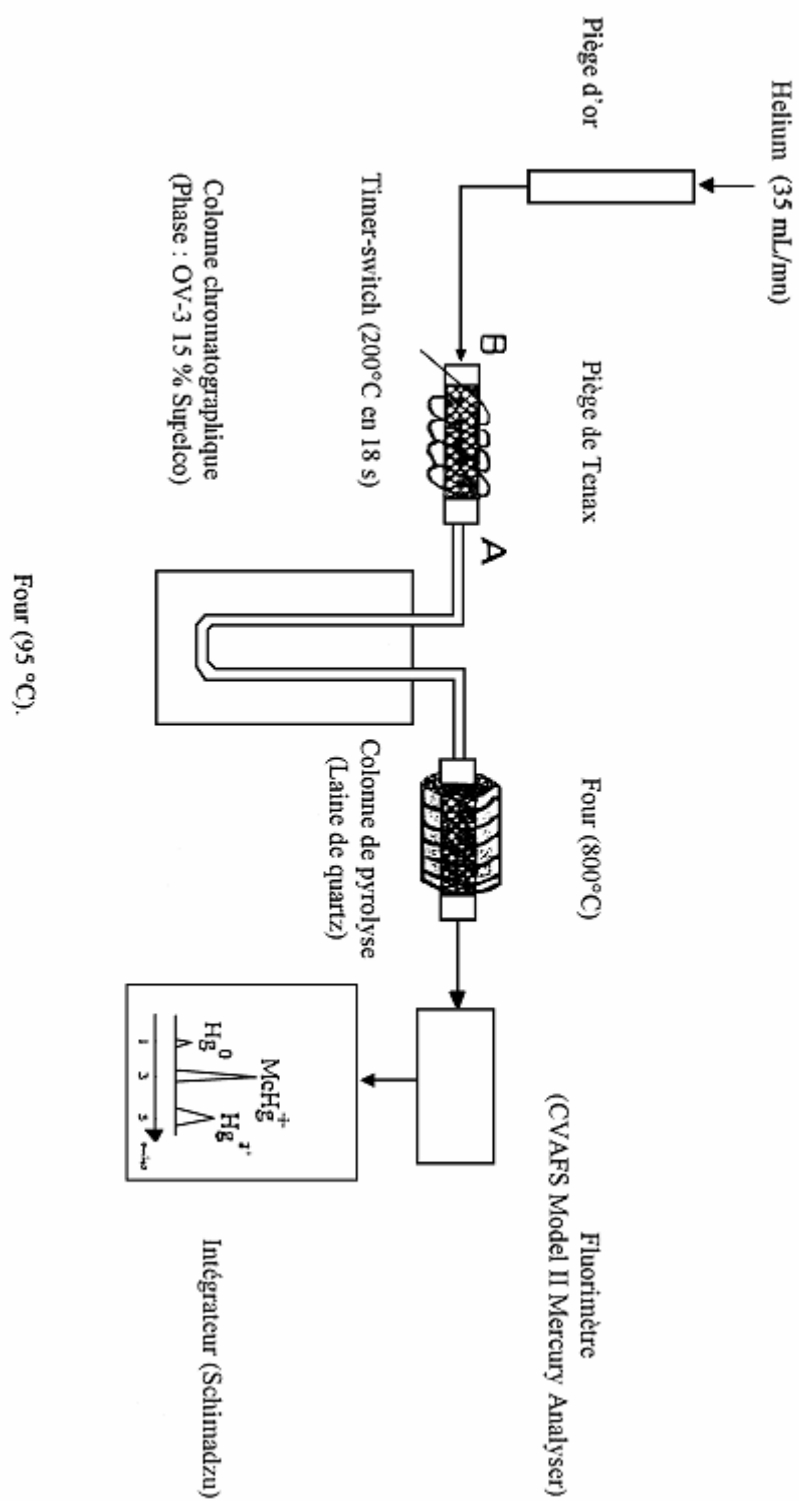


Figure 6. Montage chromatographique.

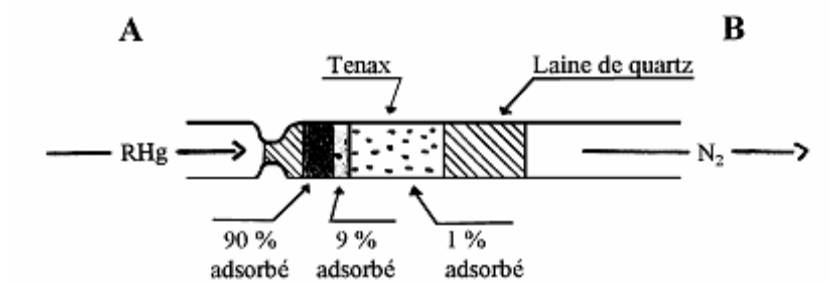


Figure 7. Adsorption des organomercurels volatils sur la cartouche de Tenax® ; RHg : MHgEt, (Et)₂Hg, et autres composés alkylés volatils

Chromatographie

La chaîne analytique est décrite sur la figure 6. Le débit d'argon est de 35 ml min⁻¹. Le piège de Tenax® est maintenu dans le circuit chromatographique en position inverse de celle de l'adsorption ("backflush") (Figure 8).

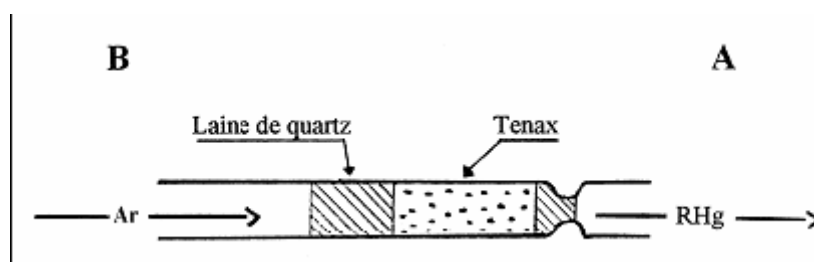


Figure 8. Désorption des organomercurels volatils de la cartouche de Tenax® ; RHg : MHgEt, (Et)₂Hg, et autres composés alkylés volatils

Remarque : 1- Il est important de faire attention à la manière dont on introduit le piège de Tenax® dans le système analytique. En effet, pour éviter tous problèmes de différences de pression, l'embout d'arrivée d'argon doit être en premier connecté à l'extrémité B du piège puis l'autre extrémité peut être assemblée. Pour ôter le piège du système analytique, on doit procéder de manière inverse, en déconnectant d'abord l'extrémité A du piège.

Une fois la cartouche de Tenax® installée sur la ligne chromatographique, on procède à son chauffage rapide grâce à un fil chauffant de Ni-Cr. La température de 200°C est atteinte en moins de 18 secondes. La colonne chromatographique (Chromosorb-W® avec une phase de 15% OV-3, Supelco), maintenue à 95°C, permet la séparation des différents composés du mercure, qui, après passage à

travers le four à pyrolyse à 800 °C, sont quantifiés sous forme de mercure élémentaire dans un spectrophotomètre dit à vapeur froide (CVAFS) (Figure 6).

3.5. Calcul des concentrations

On calcule la masse de MMHg en évaluant l'aire de pic donnée par un intégrateur enregistreur. La masse de méthylmercure (m) en pg dans la prise d'essai correspond à :

$$m_{PE} = \frac{A_{MES} \times m_{STD}}{A_{STD}}$$

avec :

m_{PE} : masse de MMHg dans la prise d'essai (pg),

A_{MES} : aire mesurée pour l'échantillon analysé,

m_{STD} : masse de MMHg contenue dans la prise d'essai de standard de MMHg,

A_{STD} : aire mesurée pour la prise d'essai du standard de MMHg,

On détermine le rendement d'éthylation (ρ), en comparant l'aire ou la hauteur mesurée pour un standard en MMHg (concentration exactement connue) et celle obtenue pour une injection de deux (2) µL de vapeur saturée de mercure on a alors :

La concentration de méthylmercure dans l'échantillon analysé (pg g⁻¹) est alors :

$$M_{ECH} = \left(\frac{m_{PE} \times Vol_{MES}}{Vol_{PE} \times m_{ECH}} \right) / \rho$$

avec :

M_{ECH} : masse de MMHg dans l'échantillon analysé (pg g⁻¹),

m_{PE} : masse de MMHg dans la prise d'essai (pg),

Vol_{MES} : volume de l'échantillon (environ 37 mL),

Vol_{PE} : volume de la prise d'essai de l'échantillon analysé (µL),

m_{ECH} : masse d'échantillon pesée en mg,

ρ : rendement d'éthylation.

3.6. Contrôle de qualité des dosages

3.6.1. Justesse

On utilise un échantillon certifié de chair de moule (AIEA 142) comme échantillon représentatif des mollusques et l'IAEA-405 ou l'IAEA-356 pour les sédiments. L'échantillon est solubilisé et éventuellement extrait (cf. § 3.3) le jour 1 est utilisé jusqu'au jour 5 pour contrôler la justesse des résultats. Chaque jour et sur chaque poste d'éthylation, on réalise systématiquement au moins une mesure du rendement d'éthylation.

Lors des dosages effectués au cours d'une année (38 pour l'année 1998-99) les concentrations obtenues sur le dosage du MMHg dans le matériel certifié AIEA-142 ont varié de 31 à 57 ng.g⁻¹ (poids sec) avec une moyenne de 43 ng.g⁻¹ (poids sec), la valeur certifiée de MMHg étant de 43 à 51 ng.g⁻¹ (poids sec).

3.6.2. Précision

La précision définie comme le coefficient de variation de 5 replicats de l'AIEA-142 était pour la même année 1998-99, de 17 %, et la reproductibilité dans la même journée de 10 %.

3.6.3. Limite de détection

La limite de détection définie comme trois fois l'écart-type sur une valeur faible varie au cours du temps entre 2 et 4 ng g⁻¹ (poids sec).

3.6.4. Rythmes analytiques

S'il l'on dispose de deux flacons d'éthylation travaillant en parallèle, le rythme analytique peut être d'une dizaine d'échantillons par jour. Cela tient compte des blancs, des échantillons de référence certifiés et des standards.

3.6.5. Domaine de validité

La linéarité de la réponse a été étudiée pour différentes prises d'essai d'un solubilisat d'échantillon standard certifié. La linéarité existe sur plusieurs ordres de grandeur. La reproductibilité est maximale pour des prises d'essai correspondant à des quantités de MMHg d'environ un nanogramme.

BIBLIOGRAPHIE

- Baeyens, W., Leermakers, Molina, R., Holsbeek, L. et Joiris, C.R. 1999. Investigation of headspace and solvent extraction methods for the determination of dimethyl- and monomethylmercury in environmental matrices. *Chemosphere*, 39, 1107-1117.
- Claisse D. 1999. *Historique et bilan général de la surveillance du RNO dans les organismes marins*. In: RNO 25 ans de surveillance du milieu marin. Actes du colloque. Ifremer Nantes 27 – 28 octobre 1999 pp 56-62.
- Cossa, D. 1989. A review of the use of *Mytilus* spp. as quantitative indicators of cadmium and mercury contamination in coastal waters. *Oceanol. Acta*, 12, 417-432.
- Cossa, D., Auger, D., Averty, B., Luçon, M., Masselin, P. et Noel, J. 1992. Flounder (*Platichthys flesus*) Muscle as an Indicator of Metal and Organochlorine Contamination of French Atlantic Coastal Waters. *Ambio*, 21, 176-181.
- Leermakers, M., Galetti, S., de Galan, S. Brion, N. et Baeyens, W. 2001. Mercury in the Southern North Sea and Scheldt Estuary. *Mar. Chem.*, 75, 229-248.
- Liang, L., Horvat, M. et Bloom, N.S. 1994. An improved speciation method for mercury by GC/CVAFS after aqueous phase ethylation and room temperature precollection. *Talanta*, 41, 371-379.
- Nakhlé K. 1999. *Le flet comme bioindicateur quantitatif de la contamination de l'estuaire de la seine par le cadmium et le mercure*. Rapport de DEA. Ifremer Univ. Paris VII : 33p.
- Ospar. 1999. Lignes directrices JAMP de la surveillance continue des contaminants dans le milieu vivant. Commission Ospar, *Lignes directrices de la surveillance N° 1999-2*. Londres, UK, 54 pages.
- Sanjuan, J. et Cossa, D. 1993. *Dosage automatique du mercure total dans les organismes marins par fluorescence atomique*. Rapport Ifremer, R. INT. DEL / 93.12 / NANTES. Nantes, France.
- Taylor, J. K. 1987. *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis Publishers, New York, USA.
- Thibaud, Y. 1986. *La minéralisation des tissus biologiques en vue de la détermination du mercure*. Rapport Ifremer, DERO 86-15 MR, Nantes, France.

Annexe 7 : Mercury sediment mapping in French Guyana ; anthropogenic vs.

Geological impact.

Note : Les figures présentées ci-dessous feront partie d'une publication (en cours de rédaction) qui sera soumise à Journal of Geochemical Exploration. Ces cartes font le bilan de l'axe I de la phase II du programme mercure en Guyane. Les teneurs élevées dans les cheveux des habitants de Guyane française montre que l'accumulation du Hg est importante et liée au mode alimentaire (consommation de poissons). Les populations du sud de la Guyane (essentiellement des Amérindiens) sont beaucoup plus touchées que les populations du littoral dont l'alimentation est plus variée. Cette publication sera intitulée :

Mercury sediment mapping in French Guyana ; anthropogenic vs. Geological impact.

Martine LANSON^a, Laurent CHARLET^a, Rachid NEDJAI^b, Stephane GUEDRON^a
Laurenzo SPADINI^a, Vincent PERROT^a, and Renaud AVOCAT^c.

^a Environmental Geochemistry Group LGIT, Observatory of Earth and Planetary Sciences (OSUG), University of Grenoble-1/CNRS - Maison des Géosciences, 1381, rue de la Piscine - Domaine Universitaire - 38400 Saint-Martin-D'Hères France.

E-mail: martine.lanson@obs.ujf-grenoble.fr

^b Alpine Geography Institute (IGA), 14bis Avenue Marie Reynoard, 38100 Grenoble, France. E-mail: Rachid.Nedjai@ujf-grenoble.fr

^c Saunier-associés, France. E-mail: ravocat@saunier-associés.com

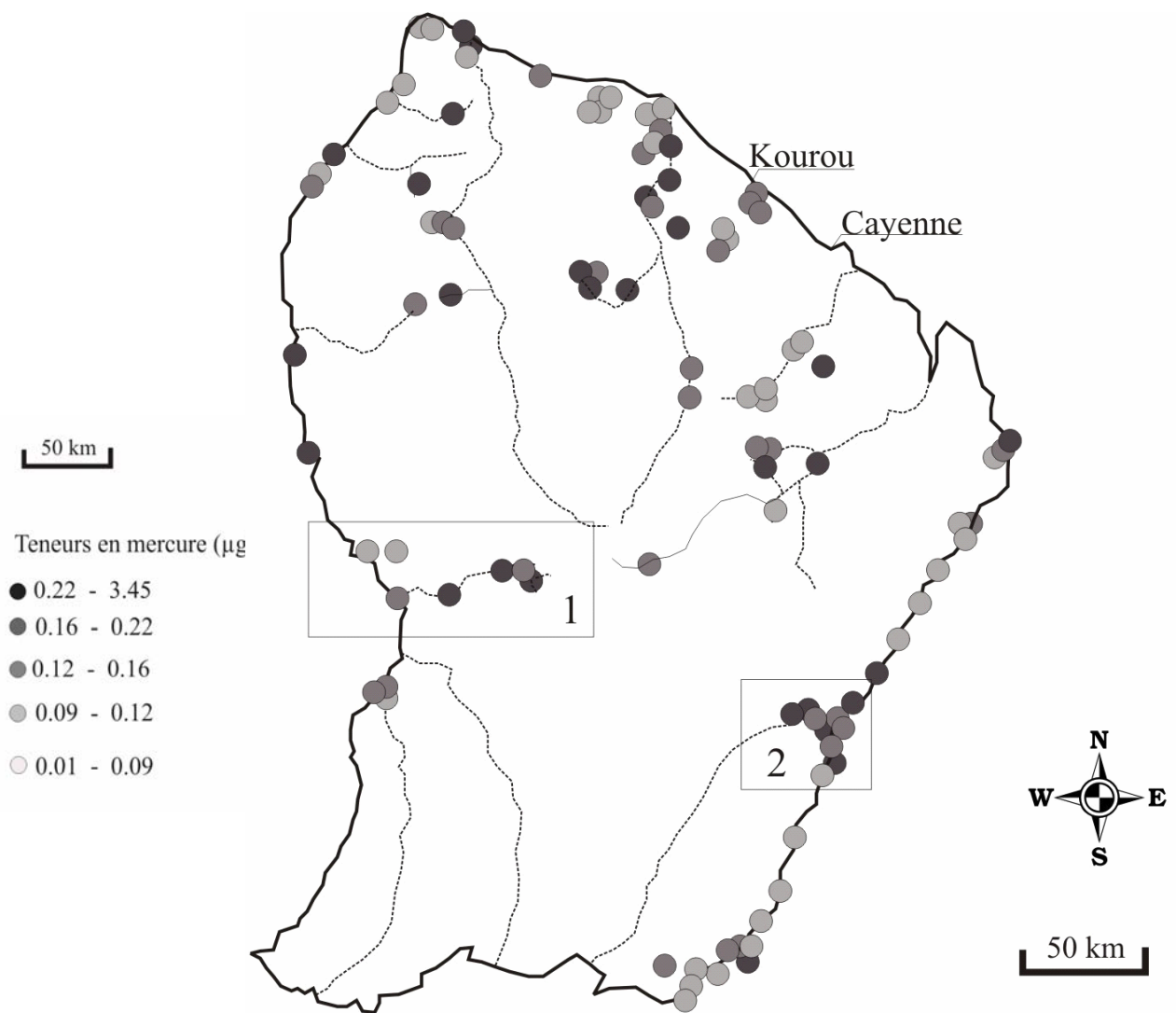


Figure 1 : Cartographie des teneurs en Hg dans les sédiments de Guyane française

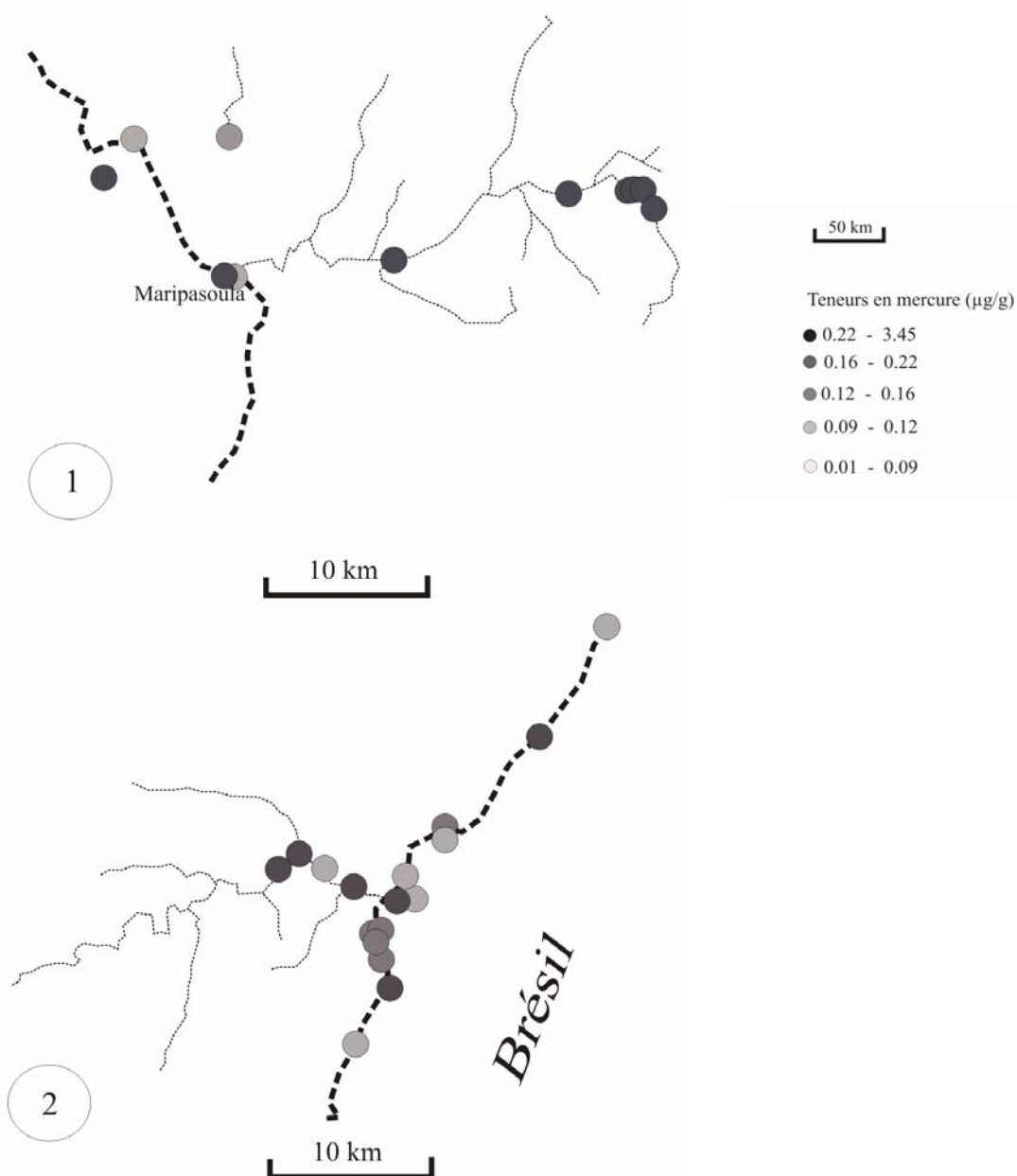


Figure 2 : Cartographie des teneurs en Hg dans les sédiments des zones 1 et 2 de la carte de la Guyane française (Fig. 1.)

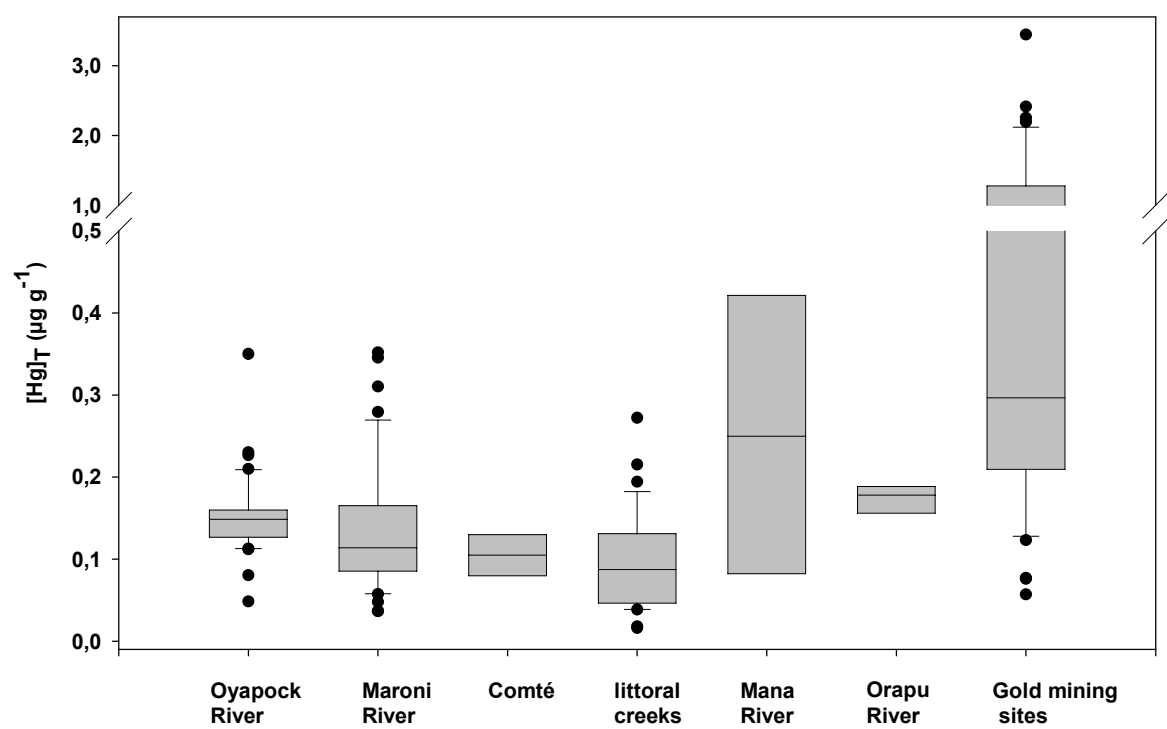


Figure 3 : Présentation en box plot des teneurs en Hg dans les sédiments des principaux fleuves et rivières de Guyane française

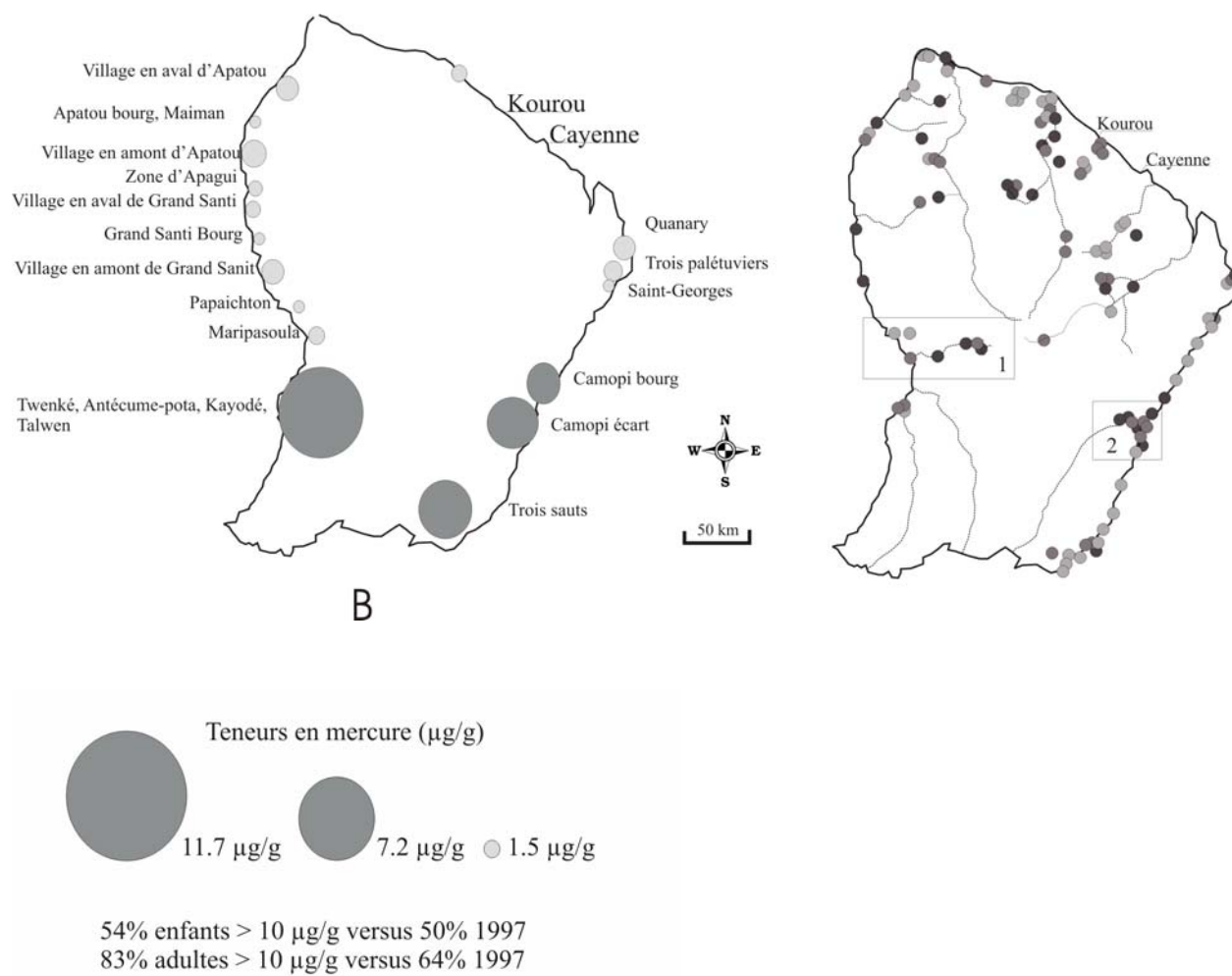


Figure 4 : Comparaison de la carte des teneurs en Hg dans les cheveux des populations de Guyane française à celle des teneurs en Hg dans les sédiments des principaux fleuves et rivières de Guyane française